

Photodichroismus an festen Lösungen von p-Nitrosodimethylanilin in Polystyrol

Verkürzte Fassung der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

HUGO FEHR

aus Niederwil (Thurgau)

BASEL

Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie. AG.

1954



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Photodichroismus an festen Lösungen von p-Nitrosodimethylanilin in Polystyrol

Verkürzte Fassung der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

HUGO FEHR

aus Niederwil (Thurgau)

BASEL

Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie. AG.

1954

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professor Dr. W. Kuhn und Priv. Doz. Dr. H. Kuhn.

Basel, den 6. Dezember 1949.

Prof. Dr. M. Geiger-Huber
Dekan.

Herrn *Hugo Fehr* wurde von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 6. Dezember 1949 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 6. Dezember 1949 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

*„Photochemische Umsetzung farbiger Stoffe in fester Lösung
bei Einwirkung von linear polarisiertem Licht“*

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek, Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.



Photodichroismus an festen Lösungen von p-Nitrosodimethylanilin in Polystyrol

1. Einleitung.

a) Beziehung zu bisheriger Problemstellung. Zu Beginn der nachstehend beschriebenen Versuche bestand die Absicht,

1. durch Bestrahlung von in festem Polystyrol molekular verteiltem p-Nitrosodimethylanilin mit polarisiertem Lichte Molekeln bestimmter Orientierung selektiv auszubleichen;

2. an einer so erzeugten Gesamtheit orientierter Molekeln die Abhängigkeit der optischen Absorption von der Orientierung der Molekel zur Schwingungsrichtung des einfallenden Lichtes in verschiedenen Spektralgebieten festzustellen;

3. die dabei erhaltenen Ergebnisse zu vergleichen mit den Ergebnissen von Messungen, die vor einigen Jahren ebenfalls an orientierten Molekeln des p-Nitrosodimethylanilins durchgeführt worden waren, bei welchen aber die Orientierung durch Anlegen eines elektrischen Feldes an eine Lösung des Stoffes in Hexan herbeigeführt worden war¹).

In den letzteren Messungen war, unseres Wissens erstmals, die Abhängigkeit der optischen Absorption isolierter orientierter Molekeln von deren Orientierung zum Lichtstrahl für verschiedene Wellenlängen des Lichtes untersucht worden.

Wir hatten das Problem der orientierten Absorption seinerzeit wegen seiner Bedeutung für die Theorie der optischen Aktivität in Angriff genommen. Die Erscheinung ist indessen für jede Betrachtung über die Farbigkeit von Molekeln von Bedeutung und sie ist seither von vielen Autoren experimentell und theoretisch behandelt worden²).

Ein Photodichroismus als Folge einer Bestrahlung fester gefärbter Folien ist erstmals von *F. Weigert*³) beobachtet und als Eigenschaft von Aggregaten der farbigen Mo-

¹) *W. Kuhn, H. Dührkop & H. Martin*, Z. physikal. Ch. (B) **45**, 121 (1939).

²) Siehe z.B. *A. Butenandt, H. Friedrich-Freksa, St. Hartwig & G. Scheibe*, Z. physiol. Ch. **274**, 276 (1942); *G. Scheibe, St. Hartwig & R. Müller*, Z. El. Ch. **49**, 372 (1943); *J. O. Fizl & E. Schauenstein*, Sitz.-Ber. Akad. Wien IIb **159**, 598 (1950); *E. Schauenstein*, M. **80**, 843 (1949); *A. Butenandt*, Abh. Preuss. Akad. Wiss. **1944**; *E. H. Land & C. D. West*, *Alexanders Colloid Chemistry* Vol. III, S. 160, New York 1946.

³) *F. Weigert*, Verh. d. dtsh. physikal. Ges. **21**, 479, 615, 623 (1919); Z. physikal. Ch. (B) **3**, 377, 389 (1929); **4**, 258 (1929); **10**, 241 (1930); Z. Physik **5**, 423 (1921); *F. Weigert & J. Matulis*, Kolloid Beihefte **38**, 384 (1933). Siehe auch *H. Zocher & F. C. Jacoby*, Kolloid Beihefte **24**, 408 (1927); *H. Zocher & K. Coper*, Z. physikal. Ch. A. **132**, 295 (1928); **132**, 303 (1928); **139**, 263 (1928); *H. Zocher*, Z. physikal. Ch. A. **141**, 217 (1929); *T. Kondo*, Z. wiss. Photogr. **31**, 153, 187 (1932); *W. Kemula*, Z. physikal. Ch. B. **23**, 305 (1933); *S. Nikitine*, Ann. phys. **15**, 276 (1941); C. r. **204**, 973 (1937); **206**, 1219 (1938); **207**, 331 (1938); **208**, 805, 463 (1938); *G. Ungar*, Z. physikal. Ch. B. **4**, 427 (1938); C. r. **208**, 337 (1939); *G. N. Lewis & J. Bigeleisen*, Am. Soc. **65**, 520 (1943).

lekeln, die in seinen Folien vorlagen, gedeutet worden. Um die Bildung von Aggregaten auszuschliessen und Beobachtungen an der isoliert in fester Lösung vorliegenden Molekel zu erhalten, wurden vor einiger Zeit Versuche über den Photodichroismus von Carotinoiden, die in festem Polystyrol bei hoher Verdünnung molekular verteilt waren¹⁾, durchgeführt.

b) Verschiebung der Problemstellung [Beweglichkeit von p-Nitrosodimethylanilin in festem Polystyrol; Auftreten eines von farbigen Umsetzungsprodukten herrührenden Photodichroismus]. Bei der Durchführung der Versuche zeigte sich, dass zwar bei Bestrahlung von in festem Polystyrol molekular verteiltem p-Nitrosodimethylanilin mit linear polarisiertem Lichte ein Photodichroismus auftritt, dass dieser Dichroismus aber nicht von unzersetzt gebliebenen orientierten Molekeln von p-Nitrosodimethylanilin herrührte; letzteres, d. h. ein Ausbleichungsdichroismus war deswegen auszuschliessen, weil sich die Molekeln von p-Nitrosodimethylanilin in festem Polystyrol bei Zimmertemperatur im Laufe einiger Sekunden oder Minuten um 90° oder 180° zu drehen, also stets neu zu desorientieren vermögen.

Es zeigte sich, dass der an den bestrahlten Folien beobachtete starke Photodichroismus von den bei der photochemischen Umsetzung des p-Nitrosodimethylanilins neu entstehenden Substanzen herrührt, von Substanzen, welche offenbar, im Gegensatz zum p-Nitrosodimethylanilin, im Polystyrol festliegen. Anstelle des zunächst erwarteten Ausbleichungsdichroismus tritt also ein Photodichroismus, welcher auf der Bildung farbiger Umsetzungsprodukte beruht und dessen Untersuchung der Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist.

Die Methode für die Herstellung fester Lösungen von p-Nitrosodimethylanilin in Polystyrol, die Apparatur zur Bestrahlung der Folien sowie die Apparatur für die Messung des entstandenen Photodichroismus war z. T. identisch mit den Methoden und Apparaten, welche l. c. I bei der bereits erwähnten Untersuchung des Photodichroismus an festen Lösungen von Carotinoiden angewendet wurden. Indem wir für diesen Teil des Experimentellen auf l. c. I verweisen, gehen wir nachstehend auf die Punkte ein, bei welchen Abweichungen von l. c. I notwendig wurden.

2. Herstellung fester Lösungen von p-Nitrosodimethylanilin in Polystyrol.

Für die Herstellung fester Lösungen von p-Nitrosodimethylanilin in Polystyrol erwies es sich (im Unterschied zu dem bei den Carotinoiden angewendeten Verfahren) als günstig, zunächst ungefärbte Polystyrolfolien herzustellen und dieselben nachträglich mit p-Nitrosodimethylanilin anzufärben.

¹⁾ R. Landolt & W. Kuhn, *Helv.* **34**, 1900 (1951); W. Kuhn & R. Landolt, *Helv.* **34**, 1929 (1951); im folgenden als l. c. I bezeichnet.

Die Herstellung der ungefärbten Folien erfolgte durch Ausgießen einer 1,5-proz. Lösung von Polystyrol in Benzol auf eine Platte von doppelbrechungsfreiem Quarzglas von 30 mm Durchmesser, auf welche zur Aufnahme der Lösung ein z. B. 2 mm dicker Messingring von 28 mm Aussendurchmesser und 23 mm Innendurchmesser gelegt wurde, und durch nachfolgendes Abdunstenlassen des Lösungsmittels.

Das Anfärben der Folie erfolgte durch Aufbringen von beispielsweise $0,25 \text{ cm}^3$ einer 0,1–0,4-proz. Lösung von p-Nitrosodimethylanilin in Benzol auf die weiterhin auf der Quarzplatte befindliche, nahezu trockene Folie, welche die aufgebrachte Lösung durch Quellung aufnimmt. Das Lösungsmittel wird zum grössten Teil durch erneutes Abdunsten bei Zimmertemperatur und schliesslich vollständig durch Erwärmen der Folie im Trockenschrank bei 80°C entfernt. Vor Durchführung der letzteren Operation werden der Messingring und die im allgemeinen unhomogenen Randpartien der Folie entfernt, so dass nur der mittlere Teil der Folie, ein Gebiet von etwa 10–15 mm Durchmesser, welcher im übrigen auf der Quarzplatte gut haftet und auf dieser belassen wird, übrig bleibt.

Es hat sich gezeigt, dass beim Liegen der Folie an der Luft bei Zimmertemperatur im Laufe einiger Wochen ein Teil des p-Nitrosodimethylanilins durch Verdunstung verlorengeht. Um solche Verdunstung zu vermeiden, wurde auf die fertige, auf der Quarzplatte haftende Folie eine zweite Quarzglasplatte gelegt, worauf die Platten durch Bestreichen des Randes mit Bienenwachs luftdicht gegeneinander abgeschlossen wurden. Bei Aufbewahrung der so abgeschlossenen Folien war auch im Laufe von Wochen keine Änderung der Extinktion mehr festzustellen.

Die Dicke der so hergestellten Folien variierte zwischen 5μ und 40μ , die Konzentration an p-Nitrosodimethylanilin in der fertigen Folie zwischen 2 und 5%. Die Löslichkeit von p-Nitrosodimethylanilin in festem Polystyrol beträgt bei 18° etwa 6–7%.

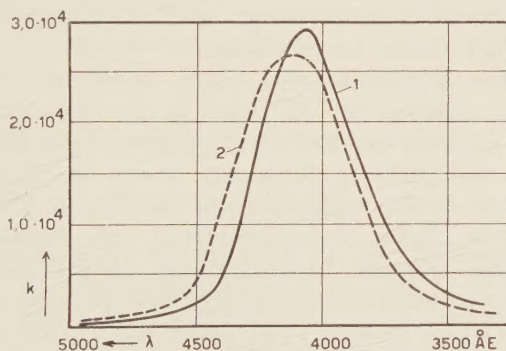


Fig. 1.

Molekularer Absorptionskoeffizient k von p-Nitrosodimethylanilin. Kurve 1: in Benzol. Kurve 2: in festem Polystyrol.

Der molekulare Absorptionskoeffizient k [Definition: $J = J_0 \cdot 10^{-k \cdot C \cdot d}$; C = Konzentration in Mol pro l, d = Schichtlänge in cm] ist für p-Nitrosodimethylanilin in Polystyrol in Fig. 1, Kurve 2, in Abhängigkeit von der Wellenlänge wiedergegeben. Das Maximum liegt bei 4050 Å mit $\log k_{\text{max}} = 4,43$. Der Vergleich mit Kurve 1 derselben Abbildung zeigt, dass die Absorptionsbande in Polystyrol gegenüber der Absorptionsbande der Substanz in Benzol merklich nach dem Gebiete längerer Wellen verschoben ist.

Bezeichnet E die Extinktion der Folie [Definition $J = J_0 \cdot 10^{-E}$; $E = \log J_0/J$], so ist offenbar

$$E = k C d, \quad (1)$$

so dass die Konzentration des Farbstoffs in der Folie, wenn der molekulare Absorptionskoeffizient k und die Dicke d der Folie gemessen ist, aus der Extinktion E bestimmt werden kann.

3. Diffusion von p-Nitrosodimethylanilin in festem Polystyrol.

Wir haben erwähnt, dass beim Lagern von mit p-Nitrosodimethylanilin angefärbten Polystyrolfolien an der Luft bei Zimmertemperatur Verluste durch Verdunstung des Farbstoffs eintreten. Dass es sich tatsächlich um eine Verdunstung handelt, ergibt sich daraus, dass eine ungefärbte Polystyrolfolie, welche in einem Abstände von einigen Zehntelmillimetern an eine gefärbte Folie herangebracht wird, im Laufe einiger Tage merklich angefärbt wird. Der Übertritt des Farbstoffs aus der gefärbten in die ungefärbte Folie hat offenbar nicht nur einen endlichen Dampfdruck, sondern auch eine erhebliche Beweglichkeit, einen durchaus endlichen Diffusionsquotienten D der im festen Polystyrol befindlichen Molekeln von p-Nitrosodimethylanilin zur Voraussetzung. Wenn eine ungefärbte Folie mit einer gefärbten in unmittelbaren Kontakt gebracht wird, so ist bereits nach 15 Minuten ein deutlicher Übertritt des Farbstoffes festzustellen.

Nun ist das Vorhandensein einer endlichen Translationsdiffusionskonstante offenbar für die Deutung der dichroitischen Effekte, welche bei Bestrahlung der Folie mit polarisiertem Lichte auftreten, wichtig, indem die gelösten Molekeln, wenn sie Translationsbewegungen im festen Einbettungsmedium ausführen können, offenbar auch Änderungen ihrer Achsenrichtung im Einbettungsmedium werden vornehmen können. In dem Masse, als dies der Fall ist, wird ein Ausbleichungsdichroismus der mit p-Nitrosodimethylanilin angefärbten Polystyrolfolien nicht in Frage kommen. Es war daher von Interesse, die Translationsbeweglichkeit der Molekeln wenigstens abzuschätzen und daraus einen ungefähren Wert für die Rotationsbeweglichkeit zu ermitteln.

Zur Feststellung der Diffusionskonstante wurde eine ungefärbte Folie (B) mit einer gefärbten Folie (A), deren Dicke gleich d und deren Extinktion gleich E war, während einer Zeit t in Kontakt gebracht. Ist $\bar{A}^2$ das mittlere Quadrat des von einer Farbstoffmolekel in der Zeit t in Richtung der Flächennormale der Folie zurückgelegten Weges, so werden während der Zeit t die in einer Schicht der Dicke Δ der Folie (A) ursprünglich vorhandenen Farbstoffmolekeln diese Schicht verlassen haben, die eine Hälfte durch Übertritt in die Folie (B), die andere Hälfte durch Übertritt in tiefer ge-

legene Schichten der Folie (A). [Wir setzten dabei voraus, dass Δ klein gegenüber der Gesamtdicke d der Folie (A) sei, was bei Wahl genügend kleiner Werte von t immer der Fall sein wird.] Wenn in der Zeit t die Hälfte des in der Schicht der Dicke Δ ursprünglich enthaltenen Farbstoffes in die Folie B übertritt, so ist offenbar die Extinktion der Folie B in diesem Zeitpunkte gleich

$$E_B = k C \frac{\Delta}{2}, \quad (2)$$

während die Extinktion der Folie A vom ursprünglichen Werte Gleichung (1) auf den Betrag

$$E_A = k C d - k C \frac{\Delta}{2}$$

abgenommen hat. Wir können dies auch dahin ausdrücken, dass die in der Zeit t sich einstellende Extinktion der Folie B geteilt durch die ursprünglich an der Folie A vorhandene Extinktion, oder der Bruchteil des ursprünglich in der Folie A vorhandenen Farbstoffes, der in der Zeit t in die Folie B übertritt, gleich ist

$$\frac{E_B}{E} = \frac{k C \Delta}{2 k C d} = \frac{\Delta}{2 d}. \quad (3)$$

Zwischen der Diffusionskonstante D_{trans} der diffundierenden Teilchen und dem in einer Zeit t erreichten mittleren Verschiebungsquadrat $\bar{\Delta}^2$ gilt anderseits bekanntlich

$$\bar{\Delta}^2 = 2 D_{\text{trans}} \cdot t, \quad (4)$$

so dass man [wegen (3) und (4)] insgesamt erhält:

$$D_{\text{trans}} = \frac{\bar{\Delta}^2}{2 t} = \frac{2 E_B^2 d^2}{E^2 t}. \quad (5)$$

Es lässt sich also aus der Dicke d , sowie der ursprünglichen Extinktion E der gefärbten Folie und aus der nach einer Zeit t zu beobachtenden Extinktion der ursprünglich ungefärbten Folie die Diffusionskonstante des p-Nitrosodimethylanilins im festen Polystyrol bestimmen. Bei einer Folie der Dicke $5,5 \cdot 10^{-4}$ cm und einer ursprünglichen Extinktion $E = 6,0$ (für die violette Quecksilberlinie) war beispielsweise nach 63 Tagen (d. h. nach $5,45 \cdot 10^6$ sec) die Extinktion der ursprünglich ungefärbten Folie gleich $E_B = 0,37$, also $E_B/E = 0,06$, so dass man durch Einsetzen in Formel (5) erhält:

$$D_{\text{trans}} = 4 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1} \quad (6)$$

[für p-Nitrosodimethylanilin in Polystyrol bei 18°C].

Versuche mit weiteren Folien, auch mit solchen, die zwecks Entfernung letzter Spuren von Benzol während mehrerer Stunden bei 80°C getrocknet worden waren, ergaben innerhalb der Messfehler dieselbe Grösse der Diffusionskonstanten.

Wie l. c. I gezeigt wurde, kann die Rotationsdiffusionskonstante D_{rot} einer Molekel, deren grösste Längsabmessung gleich L ist, für die Rotation um eine zur grössten Längsabmessung senkrechte Drehachse ungefähr gesetzt werden gleich:

$$D_{\text{rot}} = \frac{8}{L^2} D_{\text{trans}}.$$

Für p-Nitrosodimethylanilin ist $L \simeq 10^{-7}$ cm, so dass wir für die Rotation um eine zur Längsachse der Molekel senkrechte Achse ungefähr erhalten:

$$D_{\text{rot}} = 0,3 \text{ sec}^{-1} \quad (7)$$

[für p-Nitrosodimethylanilin in Polystyrol bei 18°C ; Rotation um eine zur Längsachse der Molekel senkrechte Drehachse].

Es folgt daraus weiter, dass die Zeit, welche die Molekel von p-Nitrosodimethylanilin benötigt, um im festen Polystyrol eine Drehung um einen Winkel von 90° durch *Brown'sche* Bewegung auszuführen, etwa 4 Sekunden beträgt.

4. Bestrahlungsapparatur.

Als Licht für die Bestrahlung wurde der von Glas durchgelassene Teil des Spektrums einer Philora-Überhochdruckquecksilberlampe verwendet. Für weiteres, d. h. für die Anordnung zur Erzeugung eines lichtstarken, von polarisiertem Lichte gebildeten Bildes für die Bestrahlungszwecke, unter Verwendung von Glaslinsen und eines Senarmont-Kalkspatprismas sei auf l. c. I, sowie insbesondere auf die Dissertation von *H. Fehr* verwiesen. Bezeichnen wir die Richtung, in welcher sich das für die Bestrahlung verwendete Licht in der Apparatur fortpflanzt, mit y , und die Schwingungsrichtung des polarisierten Lichtes mit x , so wurde die Flächennormale der Folie für die Bestrahlung in die y -Richtung gelegt.

Die beim Bestrahlen der Folie auftretenden Änderungen bestanden 1) in einer Änderung der Extinktion E der Folie, und 2) im Auftreten eines Dichroismus, d. h. darin, dass in der bestrahlten Folie die Extinktion E_x eines in der x -Richtung schwingenden Strahls von der Extinktion E_z eines in der z -Richtung schwingenden Strahls verschieden ist.

$$\text{Definition: } J_x = J_{\text{ox}} 10^{-E_x} \text{ usw.}$$

Als Masszahl für den an der bestrahlten Folie für eine bestimmte Wellenlänge auftretenden absoluten Dichroismus D benützen wir [in gleicher Weise, wie dies l. c. I geschehen ist] die Differenz

$$D = E_x - E_z \quad (8)$$

und als Masszahl für den relativen Dichroismus

$$D_{\text{rel}} = \frac{2D}{E_x + E_z}. \quad (9)$$

5. Messung der Extinktion und des Dichroismus.

Die Extinktion der Folie wurde vor der Bestrahlung im Sichtbaren und im Ultravioletten spektrophotographisch nach der Methode des rotierenden Sektors festgestellt, wobei die Fehlergrenze $\delta E = \pm 0,03$ im Sichtbaren und $\pm 0,05$ im Ultravioletten betrug. Da sich die Folie zwischen Quarzglasplatten befand, waren selbstverständlich die Messungen im Ultravioletten vor und nach der Bestrahlung durchführbar, auch wenn für die Bestrahlung selbst nur

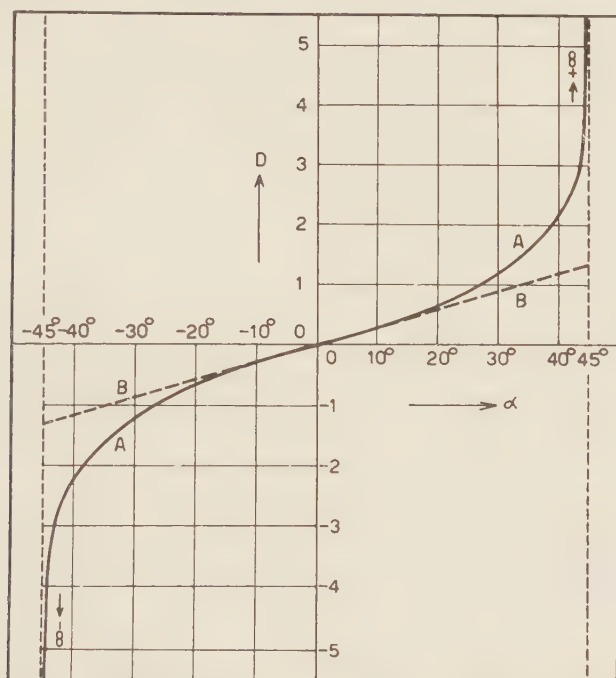


Fig. 2.

Beziehung zwischen Dichroismus und „Drehwinkel“ α . Kurve A: Genauer Zusammenhang gemäss Gleichung (10). Kurve B: Näherung, gültig für kleine Winkel α gemäss Gleichung (10b).

der von Glas durchgelassene Teil des Quecksilberspektrums verwendet wurde.

Die Messung des Dichroismus wurde mit Hilfe eines mit Quarzoptik ausgestatteten Halbschattenpolarimeters ausgeführt, wobei im Sichtbaren eine visuelle, im Ultravioletten die spektrophotographische Methode angewendet wurde. Für eine Erläuterung der Methode kann auf l. c. I verwiesen werden. Für die Durchführung dieser Messungen war die Flächennormale der bestrahlten Folie (vorhin als y-Richtung bezeichnet) in die Richtung der Achse des Polarimeters zu legen, während die x- und z-Richtungen (Richtungen

minimaler und maximaler Extinktion) der bestrahlten Folie mit der Schwingungsrichtung des im Polarimeter verwendeten Meßstrahles einen Winkel von 45° bilden mussten. Um die letztere Einstellung zu ermöglichen, war die Folie auf einem Drehkreis, welcher mitsamt der Folie aus der Bestrahlungsapparatur in den Strahlengang des Polarimeters gebracht werden konnte, montiert. Das Vorhandensein eines Dichroismus ist bei dieser Anordnung aus einer Änderung der Schwingungsrichtung des Meßstrahles im Polarimeter zu erkennen, wobei der Dichroismus D aus dem Winkel α , um den der Meßstrahl gedreht wird, zu bestimmen ist auf Grund der Beziehung

$$D = E_x - E_z = 2 \log^{10} \operatorname{tg} (\alpha + \pi/4), \quad (10)$$

was sich für kleine „Drehwinkel“ α vereinfacht zu

$$D = 1,74 \cdot \alpha \text{ [Winkel } \alpha \text{ im Bogenmass gemessen]} \quad (10a)$$

bzw.

$$D = 0,0304 \cdot \alpha \text{ [Winkel } \alpha \text{ in Graden gemessen]} \quad (10b)$$

[Näherung für kleine „Drehwinkel“ α].

Bei Vorliegen eines starken Dichroismus ist selbstverständlich die genauere Beziehung (10) anstelle der Näherung (10a, b) zu verwenden. (Siehe hierzu Fig. 2.) Falls die x- und z-Richtungen der bestrahlten Folie mit der Schwingungsrichtung des Meßstrahles im Polarimeter anstatt des Winkels $\pi/4$ einen Winkel $\pi/4 + \varepsilon$ bilden, gilt für die Berechnung des Dichroismus anstelle der Näherung (10a) die Beziehung

$$D = 1,74 \cdot \alpha (1 + 2 \varepsilon^2). \quad (10c)$$

In unsern Versuchen war ε kleiner als 1 bis $1,5^\circ$, d. h., im Bogenmass ausgedrückt, kleiner als $1/100$, so dass Fehler aus dieser Quelle die Messergebnisse nicht beeinflussten.

Experimentelle Ergebnisse.

Bei Bestrahlung einer mit p-Nitrosodimethylanilin angefärbten Folie mit dem vom Glas durchgelassenen Teil des Lichtes einer Quecksilberlampe oder auch mit Sonnenlicht beobachtet man qualitativ zunächst einen relativ rasch erfolgenden Übergang der grünen Farbe in Gelb und dann in Braun, wobei es keine Rolle spielt, ob die Folie während der Bestrahlung der Luft ausgesetzt ist, oder ob sie, wie es in unsern Versuchen der Fall war, zwischen Quarzplatten weitgehend vor Luftzutritt geschützt ist. Bei fortgesetzter Bestrahlung verschwindet die braune Färbung der Folie, wobei die für den Übergang Braun-Farblos erforderliche Bestrahlungsdauer etwa 50 mal grösser ist als die für den Übergang von Grün in Braun erforderliche Bestrahlungszeit.

Bei Bestrahlung mit polarisiertem Licht ist neben diesen Farbänderungen ein Dichroismus zu beobachten, welcher von farbigen Umsetzungsprodukten des p-Nitrosodimethylanilins herrührt und welcher weiter unten in Abhängigkeit von Bestrahlungsdauer und Wellenlänge beschrieben werden soll. Es zeigt sich indessen, dass bereits die an den bestrahlten Folien in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer zu beobachtende gewöhnliche optische Absorption in verschiedenen Spektralgebieten ein verschiedenes und teilweise überraschendes Verhalten zeigt, so dass wir dieses Verhalten näher beschreiben müssen.

6. Abhängigkeit der Extinktion von Bestrahlungsdauer und Wellenlänge.

Die zeitliche Folge der bei fortdauernder Bestrahlung einer Folie in verschiedenen Spektralgebieten zu beobachtenden Extinktion ist schematisch in Fig. 3 wiedergegeben, wobei das Verhalten bei den Wellenlängen $\lambda = 4900 \text{ \AA}$, $\lambda = 4050 \text{ \AA}$ und $\lambda = 3330 \text{ \AA}$ besonders hervorgehoben sei. Die Extinktion der unbestrahlten Folie ist durch die mit dem Index 0 gekennzeichnete Kurve angedeutet, während die den späteren Stadien der Bestrahlung entsprechenden Extinktionskurven der Reihe nach mit 1, 2, 3... bezziffert sind. Man erkennt aus Fig. 3, dass die Absorption der unbestrahlten Folie bei $4900 \text{ \AA}$ sehr schwach ist (Kurve 0), dass sie bei Bestrahlung der Folie zunächst

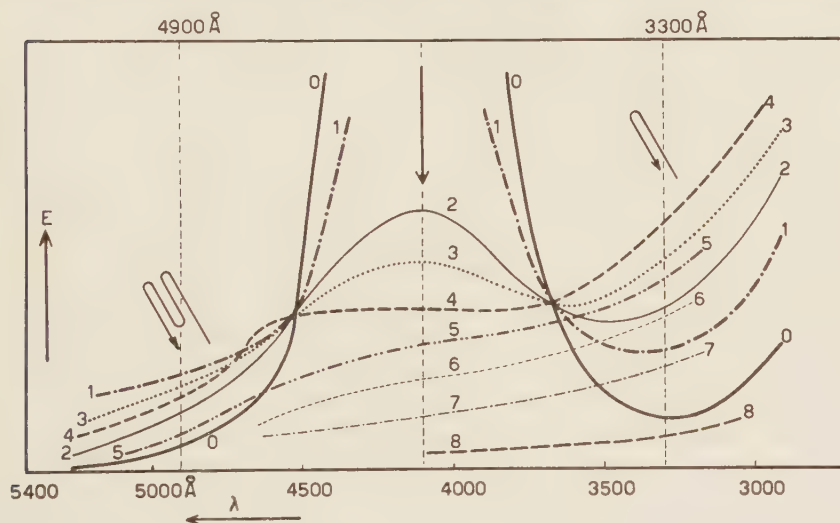


Fig. 3.

Schematische Darstellung der optischen Absorption einer mit p-Nitrosodimethylanilin angefärbten Polystyrolfolie in verschiedenen Stadien der Bestrahlung. Die Kurve mit Index 0 bezieht sich auf die unbestrahlte Folie, die Kurve mit Index 1 bis 8 auf sukzessive aufeinanderfolgende Stadien der Bestrahlung. Die in die Fig. eingetragenen Pfeile deuten den im Laufe der Bestrahlung zu beobachtenden Gang des Extinktionskoeffizienten für die Wellenlänge $\lambda = 4900 \text{ \AA}$, $4050 \text{ \AA}$ und $3330 \text{ \AA}$ an.

rasch ansteigt (Kurve 1), dass sie anschliessend absinkt (auf Kurve 2), dann wieder ansteigt (auf Kurve 3), um dann endgültig wieder abzusinken (auf Kurve 4 und 5). Dieses Verhalten ist durch einen im linken Teil der Fig. 3 angebrachten Pfeil angedeutet. Siehe auch die entsprechende Kurve von Fig. 5. Man erkennt weiter, dass die Erreichung einer ersten starken Absorption bei $\lambda = 4900 \text{ \AA}$ (Kurve 1) in einem Stadium der Bestrahlung erfolgt, in welchem die vom p-Nitrosodimethylanilin herrührende sehr starke Absorption bei $4050 \text{ \AA}$ merklich zurückgegangen ist, in welchem aber noch grosse Mengen an

unzersetztem p-Nitrosodimethylanilin zurückgeblieben sind. Man sieht weiter, dass die Extinktion bei 4050 Å beim Übergang von Kurve 0 zu 1, 2 8 monoton abnimmt. Siehe auch die entsprechende (gestrichelte) Kurve von Fig. 4.

Bei 3330 Å besitzt die Absorption von p-Nitrosodimethylanilin in Abhängigkeit von der Wellenlänge ein Minimum. Bei dieser Wellenlänge nimmt die Extinktion bei fortschreitender Bestrahlung zunächst zu (Kurve 1 bis 4 von Fig. 3) und später nach Durchlaufung eines (zeitlichen) Maximums (Kurve 4) wieder ab. Auch dieses Verhalten ist durch einen in diesem Teil der Figur 3 angebrachten Pfeil kenntlich gemacht. Siehe auch die entsprechenden Kurven von Fig. 4. Man sieht auch, dass die Erreichung eines grössten Extinktionswertes für die Wellenlänge $\lambda = 3300$ Å in einem Stadium der Bestrahlung (Kurve 4 in Fig. 3) erfolgt, welches später liegt als die Erreichung relativ grösster Extinktionswerte für die Wellenlänge $\lambda = 4900$ Å (Kurve 1 und 3 in Fig. 3).

Dies alles, insbesondere das merkwürdige Ansteigen, Absinken, Wiederansteigen und das nochmalige Abfallen der Absorption bei 4900 Å zeigt, dass sich aus dem p-Nitrosodimethylanilin nacheinander nicht nur ein einziges Umwandlungsprodukt bildet, sondern dass eine relativ komplizierte Folge von farbigen Umwandlungsprodukten vorliegen muss.

Eine Verbesserung der Übersicht ergibt sich aus der Möglichkeit, die Extinktion des unverändert gebliebenen p-Nitrosodimethylanilins in den verschiedenen Stadien des Bestrahlungsvorganges abzuschätzen und von der insgesamt beobachteten Extinktion abzuziehen. Wir sehen ja, dass die Extinktion bei $\lambda = 4050$ Å, wo p-Nitrosodimethylanilin ein Maximum besitzt, von Beginn der Bestrahlung an rasch abnimmt, so lange bis, etwa im Stadium der Kurve 4 von Fig. 3, jede Spur eines Maximums verschwunden ist. Vom Beginn der Bestrahlung bis zu diesem Zeitpunkt bleibt das Maximum genau an der Stelle $\lambda = 4050$ Å, was darauf hindeutet, dass keines der Umsetzungsprodukte im Bereiche der p-Nitrosodimethylanilinabsorptionsbande eine selektive Absorption besitzt. Wir haben weiter gesehen, dass die gesamte bei 4900 Å beobachtete Absorption von den jeweils vorhandenen Umsetzungsprodukten herrührt, und man sieht, dass es auch für die Wellenlänge 3300, wo p-Nitrosodimethylanilin ein Absorptionsminimum besitzt, relativ leicht ist, die Grösse der von den Umsetzungsprodukten herrührenden Absorptionen anzugeben. Kombinieren wir dies mit der Feststellung, dass offenbar keines der Umsetzungsprodukte zwischen $\lambda = 3300$ und 4900 Å stark selektiv absorbiert, so lässt sich abschätzen, dass die von den Umsetzungsprodukten bei $\lambda = 4050$ beigesteuerte Extinktion ungefähr gleich dem Mittelwert der bei $\lambda = 3330$ und $\lambda = 4900$ Å von den Umsetzungsprodukten

gelieferten Absorption ist. Indem man diesen, besonders in den Anfangsstadien der Bestrahlung geringen Korrekturbetrag von der bei $4050 \text{ \AA}$ beobachteten Gesamtabsorption abzieht, erhält man die bei $4050 \text{ \AA}$ vom unzersetzten p-Nitrosodimethylanilin herrührende Extinktion. Dieser Betrag, also der bei $\lambda = 4050 \text{ \AA}$ zu verschiedener Zeit der Bestrahlung von unzersetztem p-Nitrosodimethylanilin

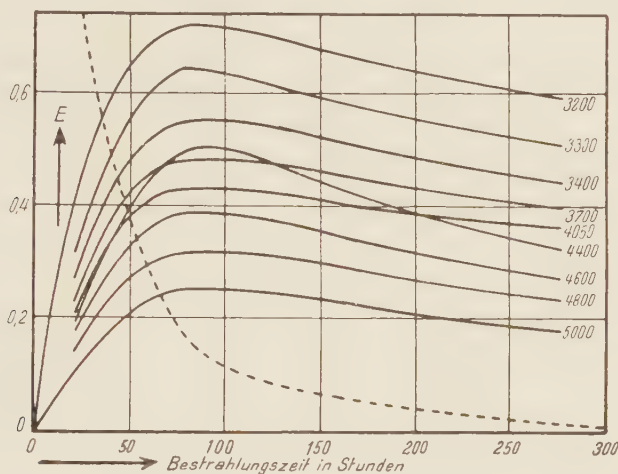


Fig. 4.

Von den Umsetzungsprodukten herrührende Extinktion in einer schwach gefärbten Folie für die Wellenlängen $\lambda = 3200, 3300, 3400, 3700, 4050, 4400, 4600, 4800$ und $5000 \text{ \AA}$ in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit. Folie von 5μ Dicke und einer Anfangsextinktion $E_0 = 5,1$ bei $\lambda = 4050 \text{ \AA}$. Die gestrichelte Kurve gibt die von unzersetztem p-Nitrosodimethylanilin bei $\lambda = 4050 \text{ \AA}$ herrührende Extinktion und damit die relative Menge an unzersetzter Ausgangssubstanz in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit wieder.

herrührende Extinktionsbetrag, ist in Fig. 4 als gestrichelte Kurve eingetragen.

Da der relative Verlauf der p-Nitrosodimethylanilin-Absorption bekannt ist (Fig. 1), ist mit dem Beitrag dieser Substanz zur Absorption bei $\lambda = 4050 \text{ \AA}$ auch deren Beitrag zu der in andern Spektralgebieten beobachteten Absorption angebbar. Das gibt uns die Möglichkeit, von der in jedem Stadium des Bestrahlungsversuchs beobachteten Gesamtabsorption den von unverändertem p-Nitrosodimethylanilin herrührenden Anteil abzuziehen und damit die Extinktion der Umsetzungsprodukte in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit und von der Wellenlänge anzugeben.

In Fig. 4 ist für eine schwach gefärbte Folie und für 8 Wellenlängen zwischen 3200 und $4800 \text{ \AA}$, also für das kurzwellige Spektralgebiet die von den Umsetzungsprodukten herrührende Extinktion in Abhängigkeit von der Zeit wiedergegeben. Man erkennt, dass bei allen diesen Kurven ein Maximum des Extinktionswertes nach einer

Bestrahlungszeit von etwa 80 Stunden auftritt, in einem Zeitpunkte, in welchem die in der Folie enthaltene Menge an unverändertem p-Nitrosodimethylanilin (prozentual der gestrichelten Kurve von Fig. 4) auf einen kleinen Bruchteil der ursprünglich vorhandenen Menge abgesunken ist.

In Fig. 5 ist für eine stärker gefärbte Folie und für 12 verschiedene Wellenlängen zwischen $\lambda = 4700$ und $6000 \text{ \AA}$, also im wesentlichen für das langwellige Spektralgebiet, in analoger Weise die von den Umsetzungsprodukten herrührende Extinktion in Abhängigkeit von der Zeit wiedergegeben. Besonders auffallend ist das in der Nähe der Wellenlänge $4900 \text{ \AA}$ beobachtete Verhalten, auf welches bereits bei der Besprechung von Fig. 3 hingewiesen wurde.

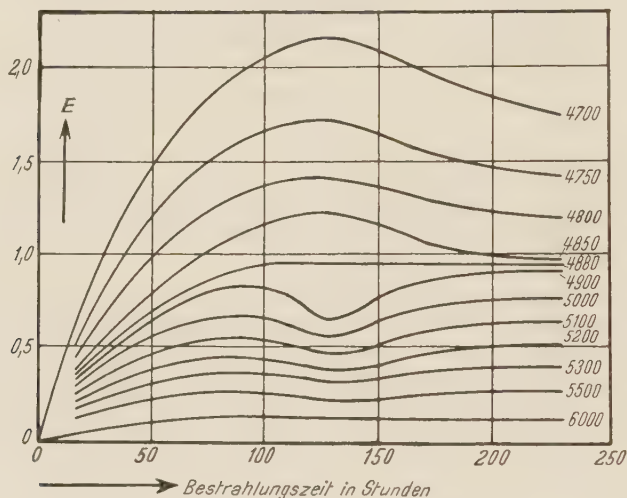


Fig. 5.

Von den Umsetzungsprodukten herrührende Extinktion für eine stärker gefärbte Folie für einzelne Wellenlängen zwischen 4700 und $6000 \text{ \AA}$. Folie von 37μ Dicke und einer Anfangsextinktion (ber.) $E_{0\max} = 36$, bei $\lambda = 4050 \text{ \AA}$.

7. Dichroismus bestrahlter Folien.

a) Spontane zeitliche Abnahme des Dichroismus bestrahlter Folien. Wir haben bereits erwähnt, dass die Molekeln von p-Nitrosodimethylanilin in festem Polystyrol nur wenige Sekunden benötigen, um durch *Brown'sche* Bewegung der Teilchenachsen eine Drehung um z. B. 90° auszuführen. Da die Bestrahlungszeiten, welche für die Hervorbringung eines messbaren Dichroismus benötigt wurden, mindestens einige Stunden betrugen, ist es verständlich, dass keine messbare orientierte Ausbleichung von p-Nitrosodimethylanilin stattfand, indem bei der Bestrahlung mit polarisiertem Lichte zwar bestimmt orientierte Molekeln dieser Sub-

stanz durch das Licht umgesetzt, infolge *Brown'scher* Bewegung aber stets wieder durch andere unzersetzte Molekeln, welche vorher andere Richtungen besessen hatten, ersetzt wurden. Dementsprechend wurde auch im Bereiche der vom p-Nitrosodimethylanilin herrührenden Absorptionsbande (Maximum bei 4050 Å) kein der Absorption dieses Stoffes proportionaler Dichroismus festgestellt. Das p-Nitrosodimethylanilin kann, solange es überhaupt vorhanden ist, als in jedem Zeitpunkt unorientiert betrachtet werden.

Da anderseits die einzelnen Molekeln von p-Nitrosodimethylanilin in solchem Zeitpunkte das Licht absorbierten, in welchem ihre Achsen eine für die Betätigung der Lichtabsorption besonders günstige Stellung einnahmen, ist es verständlich, dass die entstehenden Umsetzungsprodukte eine Vorzugsorientierung haben werden, welche der im Augenblicke der Lichtabsorption vorhanden gewesenen Orientierung der p-Nitrosodimethylanilinemolekel entspricht. Es tritt also ein Dichroismus in Spektralbereichen auf, in welchen die Umsetzungsprodukte absorbieren. Da die Umsetzungsprodukte eine ähnliche Grösse wie p-Nitrosodimethylanilin besitzen und da die letztere Substanz in festem Polystyrol beweglich ist, kann eine gewisse Beweglichkeit auch von den gefärbten Umsetzungsprodukten erwartet werden. Der von den Folgeprodukten herrührende Dichroismus wird infolgedessen nur solange beobachtbar bleiben, bis die Orientierung dieser Molekeln infolge von Rotationsbewegungen verlorengegangen ist.

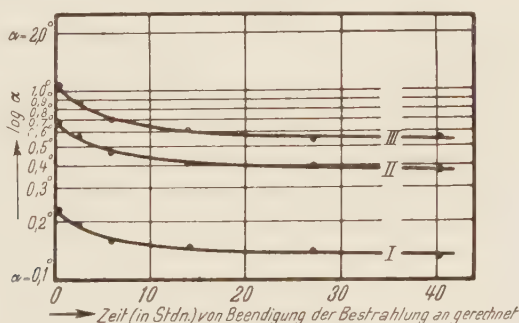


Fig. 6.

Spontane Abnahme des Dichroismus mit der Zeit [Zeit in Stunden, von Beendigung der Bestrahlung an gerechnet]. Folie von p-Nitrosodimethylanilin in Polystyrol, 12 Std. mit linear polarisiertem Licht bestrahlt. Die ursprüngliche Extinktion für $\lambda = 4050 \text{ Å}$ war $E = 6.0$. Die erste Messung fand eine Min. nach Beendigung der Bestrahlung statt. Als Ordinate ist, in logarithmischem Maßstabe, der am Polarimeter abgelesene Winkel α , welcher proportional zum Dichroismus D ist, aufgetragen. Kurve I: Messungen für $\lambda = 5780 \text{ Å}$; Kurve II: für $\lambda = 5460 \text{ Å}$; Kurve III: für $\lambda = 4920 \text{ Å}$.

Eine solche Abnahme ist insbesondere bei Folien, welche während relativ kurzer Zeit bestrahlt worden waren, beobachtet worden und für das Beispiel einer während 12 Stunden bestrahlten Folie in Fig. 6

wiedergegeben. In dieser Abbildung ist der zum Dichroismus proportionale, im Polarimeter abgelesene Winkel α in logarithmischem Maßstabe als Ordinate, und die Zeit, von der Beendigung der Bestrahlung an gerechnet, in Stunden als Abszisse aufgetragen. Kurve I bezieht sich auf Messungen mit Hilfe der gelben Quecksilberlinie ($\lambda = 5780 \text{ \AA}$), Kurve II auf Messungen an derselben Folie unter Benützung der gelbgrünen Hg-Linie ($\lambda = 5460 \text{ \AA}$) und Kurve III auf Messungen mit der blaugrünen Hg-Linie ($\lambda = 4920 \text{ \AA}$). Ganz ähnliche Kurven, welche nicht eingetragen sind, erhält man für die Hg-Linien $\lambda = 4360$ und $4060 \text{ \AA}$.

Man sieht, wie die Kurven innerhalb der Messfehler parallel zueinander verlaufen, dass der Dichroismus zunächst rasch, später langsamer abnimmt, um im Laufe einiger Tage einem Grenzwert, welcher sich weiter nicht mehr ändert, zuzustreben. Der Grenzwert besitzt bei einer Folie, welche vorgängig der Dichroismusmessungen während 12 Stunden bestrahlt worden ist, einen Wert, welcher bei allen 5 untersuchten Wellenlängen etwa die Hälfte von dem Betrage ausmacht, der unmittelbar nach Beendigung der Bestrahlung (Zeit $t = 0$ in Fig. 6) festgestellt worden war. Die Tatsache, dass dieser relative Abfall für alle erwähnten Hg-Linien derselbe ist, zeigt offenbar, dass, jedenfalls während dieser Periode der Bestrahlung, nur eine einzige in diesem Spektralgebiet absorbierende dichroitische Substanz vorliegt.

Die Feststellung, dass auch nach vielen Stunden und Tagen ein endlicher Dichroismuswert, welcher sich nachher nicht mehr verändert, übrig bleibt, besagt offenbar, dass zwischen einem permanenten und einem relaxierenden Anteil des in einem bestimmten Zeitpunkte vorhandenen Dichroismus zu unterscheiden ist. Zieht man im vorstehenden Beispiel (Fig. 6) vom insgesamt beobachteten Dichroismus [Winkel α] den permanenten Anteil, den wir mit α_p bezeichnen können, ab und trägt $\log(\alpha - \alpha_p)$, also den Logarithmus des relaxierenden Anteils des Dichroismus gegen die Zeit t auf, so erhält man anstelle der in Fig. 6 auftretenden gekrümmten Kurven nahezu gerade Linien, welche zueinander parallel laufen. Letzteres zeigt ein gemäss einer Reaktion erster Ordnung erfolgendes Verschwinden des relaxierenden Anteils des Dichroismus an und zwar mit einer Halbwertszeit von etwa 4 Stunden.

Der in Fig. 6 wiedergegebene Abfall des Dichroismus ist mit keinerlei Änderung der Extinktion der Folie verbunden. Es ändert sich also nur $D_z - D_x$, aber nicht $(D_z + D_x)/2$. Es ist auf Grund dieser Feststellung praktisch genommen ausgeschlossen, dass der Abfall des Dichroismus auf eine chemische Reaktion, etwa auf eine Oxydation des entstandenen ersten Umsetzungsproduktes des Nitrosodimethylanilins oder auf einen vom Normalzustand verschie-

denen metastabilen Zustand des ersten Umsetzungsproduktes zurückzuführen wäre¹⁾. Wir müssen vielmehr annehmen, dass das erste aus Nitrosodimethylanilin gebildete Umsetzungsprodukt orientiert entsteht und zunächst eine gewisse Beweglichkeit im festen Polystyrol besitzt, entsprechend einer Orientierungsrelaxationszeit von etwa 4 Stunden, dass aber die Molekel durch Eingehen festerer *van der Waals'scher* Bindungen mit dem Einbettungsmedium gelegentlich oder allmählich die Beweglichkeit verliert, in ähnlicher Weise, wie bei einem erstarrenden thixotropen Gel auch die Teilchen ihre *Brown'sche* Bewegung durch Eingehen von Bindungen allmählich verlieren. Die weitere Analyse des Beispiels von Fig. 6 zeigt, dass die orientiert entstehenden Teilchen, bevor sie durch Bindungen in ihrer Lage fixiert werden, im Durchschnitt etwa $\frac{3}{4}$ der anfänglich vorhandenen Orientierung verlieren, $\frac{1}{4}$ derselben dagegen in die fixierte Lage hineinnehmen.

Nach dem Gesagten würde ein Teilchen des ersten Umsetzungsproduktes von Nitrosodimethylanilin in Polystyrol bei Zimmertemperatur für eine Drehung seiner Achse um 90° eine Zeit benötigen, welche mit 4 Stunden einige tausendmal grösser ist als die von der Muttersubstanz (Nitrosodimethylanilin) für eine solche Drehung benötigte Zeit, welche ja ca. 4 Sekunden beträgt. Entsprechend der etwa tausendmal kleineren Beweglichkeit und der schliesslich erfolgenden endgültigen Fixierung des Umsetzungsproduktes im Polystyrol konnte eine Translationsdiffusion, d. h. ein Übertritt des braungefärbten Reaktionsproduktes aus einer gefärbten in eine ungefärbte Folie nicht beobachtet werden. [Gegensatz zum Verhalten des beweglicheren Nitrosodimethylanilins, siehe Abschnitt 3.]

Bei länger dauernder Bestrahlung nimmt der permanente Anteil des Dichroismus dauernd zu im Gegensatz zum relaxierenden Anteil, mit der Folge, dass der relaxierende Anteil des Dichroismus bei grosser Bestrahlungsdauer im Verhältnis zum insgesamt beobachteten Dichroismus vernachlässigbar wird. Die im folgenden zu diskutierende Abhängigkeit des Dichroismus von der Bestrahlungsdauer und von der Wellenlänge bezieht sich auf im vorliegenden Sinne „grosse“ Zeiten, d. h. auf Zeiten, bei welchen der relaxierende Anteil des Dichroismus keine Rolle mehr spielt.

b) Abhängigkeit des Dichroismus von Bestrahlungsdauer und Wellenlänge. In Fig. 7 und 8 ist die Abhängigkeit des

¹⁾ Ein rasch abklingender Photodichroismus ist von *D. Yamamoto & R. Iwaki* [J. Chem. Soc. Japan **72**, 852, 854, 948, 950 (1951)] bei gefärbten Gelatinefilmen beobachtet und durch ein Auftreten kurzlebiger angeregter Farbstoffmolekeln gedeutet worden. Bei Vorliegen eines derartigen Dichroismus muss mit der Rückkehr der Molekeln aus dem angeregten in den normalen Zustand auch eine Farbänderung der Folie, die, wie gesagt, in unserem Falle fehlte, verbunden sein.

Dichroismus von der Bestrahlungsdauer wiedergegeben; Fig. 7 gibt diese Abhängigkeit für eine Anzahl Wellenlängen, welche dem kurzwelligen und mittleren Spektralbereich angehören. Die im Falle von Fig. 7 benützte Folie war relativ schwach angefärbt; es ist die Folie, für welche die von den Umsetzungsprodukten herrührenden Extinktionen in Fig. 4 wiedergegeben wurden. Fig. 8 gibt in analoger Weise den Dichroismus für mittlere und grosse Wellenlängen, beobachtet an der (stärker angefärbten) Folie, für welche die Extinktion (in Abhängigkeit von der Zeit) in Fig. 5 wiedergegeben wurde. Es sind, um den Vergleich zu erleichtern, die Maßstäbe für die Zeit in Fig. 4 und 7 bzw. in Abb. 5 und 8 je dieselben.

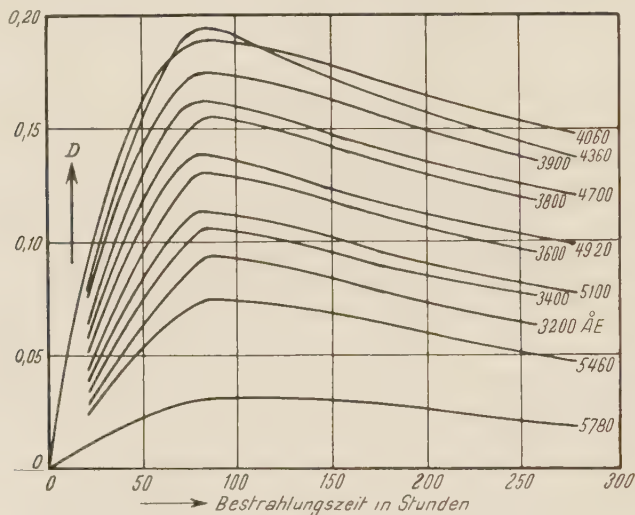


Fig. 7.

Beobachteter Dichroismus D [von Umsetzungsprodukten herrührend] für Wellenlängen zwischen 4060 und 5780 Å in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit. Die Beobachtungen beziehen sich auf die Folie, deren Extinktion in Abhängigkeit von der Zeit in Fig. 4 angegeben wurde.

Die in Fig. 7 bei einer Bestrahlungszeit von 70 bzw. von 110 Std. ersichtliche Überschneidung der auf die Wellenlänge 4360 und 4060 Å bezüglichen Dichroismuskurve ist reell. Sie äussert sich z. B. darin, dass beispielsweise nach einer Bestrahlungszeit von 50 Std. der Dichroismus für blaues Hg-Licht [$\lambda = 4360$ Å] grösser ist als der Dichroismus für violettes Hg-Licht [$\lambda = 4060$ Å], dass nach 90 Std. das Umgekehrte der Fall ist, während nach 150 Std. wiederum der Dichroismus für blaues Licht den für violettes Licht übertrifft. Wenn also die Grösse des Dichroismus als Ordinate bei festgehaltener Bestrahlungszeit gegen die Wellenlänge als Abszisse aufgetragen wird, so hat die Dichroismuskurve bei kurzer Bestrahlungsdauer ihr Maximum im Blau (etwa bei $\lambda = 4360$ Å); doch wandert das Maximum,

wenn wir zu grösserer Bestrahlungsdauer übergehen, vom Blau ins Violette, um bei noch grösserer Bestrahlungszeit wieder zum Blau zurückzukehren.

Der Vergleich von Fig. 4 und 7 zeigt, dass Dichroismus und Absorption im Bereiche mittlerer und kurzer Wellenlängen im grossen ganzen parallel zueinander verlaufen. Für jede Wellenlänge, z. B. für $\lambda = 3400 \text{ \AA}$, durchläuft bei fortgesetzter Bestrahlung sowohl der Dichroismus als auch die Absorption bei einer Bestrahlungszeit von ungefähr 80 Stunden ein Maximum, wobei zudem der Zeitpunkt, in welchem das Maximum auftritt, für Wellenlängen zwischen 3200 und 4800 $\text{\AA}$ ungefähr übereinstimmt.

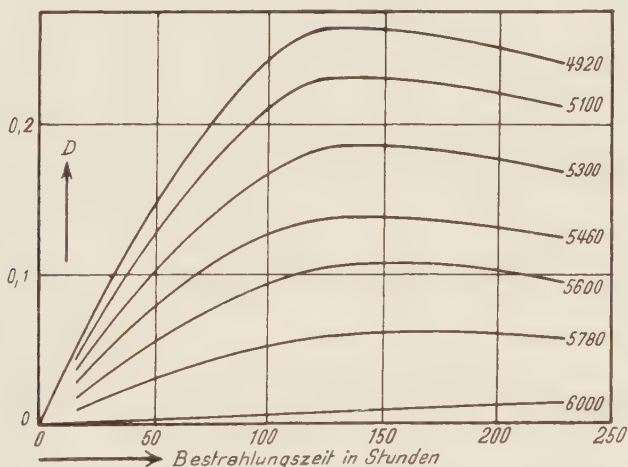


Fig. 8.

Dichroismus D für Wellenlängen zwischen 4920 und 6000 $\text{\AA}$ in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit, beobachtet an der Folie, deren Extinktion in Abhängigkeit von der Zeit in Fig. 5 angegeben wurde.

Im langwelligen Spektralbereich, welcher an einer stärker gefärbten Folie (Fig. 5 und 8) untersucht wurde, sind die Unterschiede im Verlaufe von Absorption und Dichroismus grösser. Der grösseren Menge an in der Folie vorhandenem Farbstoff entsprechend liegen die zeitlichen Maxima der Extinktion im mittleren Spektralbereich [z. B. für $\lambda = 4700 \text{ \AA}$] bei grösseren Bestrahlungszeiten als im Falle der Fig. 4, nämlich bei ungefähr 130 anstatt bei 80 Stunden. Vor allem erkennt man, dass die Dichroismuskurven [beispielsweise für $\lambda = 4900 \text{ \AA}$] das bei der Extinktionskurve bei 130 Std. Bestrahlungsdauer auftretende Minimum nicht aufweisen. Das zeitliche Maximum der bei der Wellenlänge 4920 $\text{\AA}$ beobachteten Dichroismuskurve liegt bei derselben Bestrahlungsdauer, bei welcher im kurzwelligen Spektralgebiet (z. B. bei 4700 $\text{\AA}$) das gleichzeitig auftretende Maximum von Extinktion und Dichroismus gefunden wird. Beim

Übergang zu grösseren Wellenlängen (z. B. zu 5300, 5780 und 6000 Å) zeigt sich (im Gegensatz zum Verhalten im Blauen, Violetten und Ultraviolett) insofern ein zunehmender Unterschied im Verhalten von Dichroismus und Extinktion, als die Bestrahlungszeit, bei welcher ein Maximum beobachtet wird, im Falle des Dichroismus um so grösser wird, je grösser die Wellenlänge des Lichtes ist, bei welcher der Dichroismus gemessen wird. Wir stellen z. B. fest, dass für eine Wellenlänge von 6000 Å der Dichroismus nach einer Bestrahlungszeit von 200 Stunden weiterhin ansteigt, während er bei derselben Folie für die Wellenlänge 5600 Å bei derselben Bestrahlungszeit schon im Abnehmen begriffen ist.

c) Relativer Dichroismus der Folien, herrührend von den bei der Bestrahlung entstehenden Umsetzungsprodukten. Unter dem relativen Dichroismus verstehen wir (nach Gl. 9) den Quotienten $2 \cdot (E_x - E_z) / (E_x + E_z)$, also den beobachteten Dichroismus geteilt durch die bei derselben Wellenlänge beobachtete mittlere Extinktion. Nun wird nach dem bisher Gesagten ein Teil der an den Folien beobachteten Extinktion von unverändertem p-Nitrosodimethylanilin herrühren, während der Dichroismus und damit der Zähler des Quotienten (9) ausschliesslich von den Umsetzungsprodukten herrührt. Es ist aus diesem Grunde naheliegend und zweckmässig, auch im Nenner von (9) nur die bei der Umsetzung entstehenden Stoffe zu berücksichtigen, d. h. es ist vernünftig, nach dem relativen Dichroismus zu fragen, welcher beobachtet würde, wenn die Umsetzungsprodukte in der Folie allein zugegen wären. Da der absolute Dichroismus (von den Umsetzungsprodukten allein herrührend) in Fig. 7 und 8, die von den Umsetzungsprodukten herrührende Absorption in Fig. 4 und 5 wiedergegeben ist, erhalten wir den unter alleiniger Berücksichtigung der Umsetzungsprodukte festzustellenden relativen Dichroismus, indem wir für die gleichen Wellenlängen und Zeiten die in den Fig. 7 und 8 enthaltenen D-Werte durch die in den Fig. 4 und 5 wiedergegebenen E-Werte teilen. Die so erhaltenen D/E-Kurven sind in Fig. 9 und 10 wiedergegeben. Ihre Bedeutung ist insofern immer noch verwickelt, als sowohl der Zähler als auch der Nenner, insbesondere in fortgeschrittenem Stadium der Bestrahlung, eine Summe von Beiträgen ist, welche von nebeneinander in der Folie enthaltenen Umsetzungsprodukten herrühren.

Fig. 9 enthält die Ergebnisse für das kurzwellige und mittlere Spektralgebiet, wobei jede Kurve sich auf eine bestimmte Wellenlänge bezieht, und zwar für die schwach gefärbte Folie, welche den Fig. 4 und 7 zugrunde gelegen hatte. Fig. 10 gibt Entsprechendes für das mittlere und langwellige Spektralgebiet und für die Folie, welche den Fig. 5 und 8 zugrunde gelegen hatte. Man erkennt allgemein, dass der relative Dichroismus bei allen Wellenlängen bei

relativ kurzen Bestrahlungszeiten regelmässig ansteigt; er besitzt wahrscheinlich bei sehr kurzen Bestrahlungszeiten schon einen von Null verschiedenen Wert, doch möchten wir uns über den dortigen Verlauf, da dann die in Frage kommenden absoluten D- und E-Werte beide klein sind, nicht aussprechen.

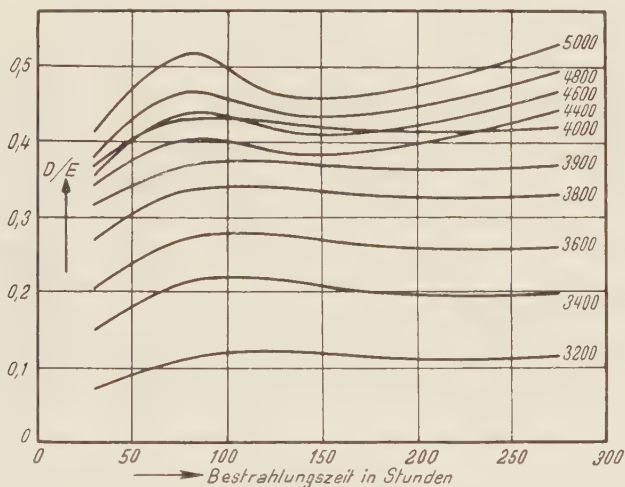


Fig. 9.

Von den bei der Bestrahlung entstehenden Umsetzungsprodukten insgesamt erzeugter relativer Dichroismus in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit, bestimmt aus dem an einer schwach gefärbten Folie beobachteten, in Fig. 7 mitgeteilten Dichroismus und der an derselben Folie beobachteten, von den Umsetzungsprodukten herrührenden, in Fig. 4 mitgeteilten Extinktion.

Man erkennt weiter, dass der relative Dichroismus im kurzwelligen Gebiet ($\lambda = 3200 - 4000 \text{ \AA}$) nach anfänglichem Anstieg praktisch genommen konstant wird oder ein sehr flaches Maximum erreicht. Man sieht auch, dass er für mittlere Wellenlängen ($\lambda \simeq 4000 - 5000 \text{ \AA}$) ein Maximum erreicht, welches zeitlich mit der Erreichung eines Maximums in der gewöhnlichen Extinktion (Fig. 4) und mit der Erreichung eines Maximums des Absolutwertes des Dichroismus (Fig. 7) bei einer Bestrahlungszeit von etwa 80 Std. bei der schwach gefärbten Folie (Fig. 9) übereinstimmt. Bei der stärker gefärbten Folie (Fig. 10) tritt das zeitliche Maximum (bei einer Bestrahlungszeit von etwa 130 Std.) in dem zwischen 4900 und 5500 $\text{\AA}$ liegenden Teil des Spektrums besonders deutlich hervor; auch dieser Zeitpunkt stimmt mit demjenigen, bei welchem ein Maximum der Absorption bei kurzen Wellen und ein intermediäres Minimum bei längeren Wellen in Fig. 5 auftritt, überein. Bei noch grösseren Wellenlängen ($\lambda = 6000 \text{ \AA}$), in Fig. 10 gestrichelt, verschwindet das Maximum der D/E-Kurve.

8. Optische Eigenschaften und Folge der bei der Bestrahlung entstehenden Umsetzungsprodukte.

a) Anzahl und Reihenfolge der zur Erklärung der beobachteten Zeitkurven zu fordernden Umsetzungsprodukte.

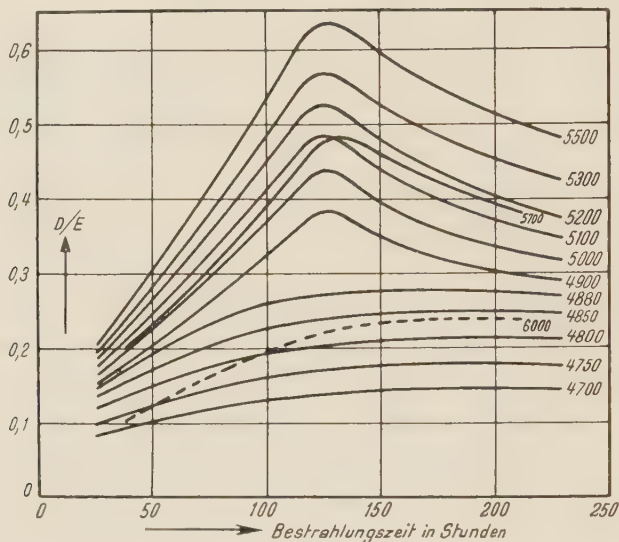


Fig. 10.

Von den bei der Bestrahlung entstehenden Umsetzungsprodukten herrührender relativer Dichroismus in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit, bestimmt als Quotient aus dem an einer stark gefärbten Folie beobachteten, in Fig. 8 mitgeteilten Dichroismus und der an derselben Folie beobachteten, von den Umsetzungsprodukten erzeugten, in Fig. 5 angegebenen Extinktion.

Die Feststellung eines Dichroismus, welcher nicht von unzersetztem gebliebenem p-Nitrosodimethylanilin herrühren kann, sowie das Auftreten optischer Absorption der bestrahlten Folien, beispielsweise bei $\lambda = 5000 \text{ \AA}$, wo p-Nitrosodimethyl nicht absorbiert, zeigt, dass bei der durch die Bestrahlung bewirkten Umsetzung des p-Nitrosodimethylanilins farbige Umsetzungsprodukte entstanden sind. Wir können versuchen, auf Grund der experimentellen Beobachtungen Aussagen über deren Folge und deren optische Eigenschaften zu erhalten. Dass bei der Bestrahlung nicht nur ein einziges farbiges Umsetzungsprodukt, welches im Laufe der weiteren Bestrahlung ausgebleicht wird, entstanden sein muss, ergibt sich insbesondere aus dem in Fig. 5 für die Wellenlänge $4900 \text{ \AA}$ gefundenen Verlauf der Extinktion. Die Kurve zeigt bei fortgesetzter Bestrahlung ein Maximum (nach ungefähr 80 Std. Bestrahlungszeit), dann ein Minimum bei etwa 130 Std., und später nochmals ein flaches Maximum, welches von einem (in der Kurve

nicht mehr gezeichneten) späteren Abfall der Extinktion auf Null gefolgt wird. Eine solche Kurve (mit 2 Maxima) erfordert, wie wir sehen werden, das Auftreten von mindestens 3 bei der Bestrahlung auseinander hervorgehenden, im Sichtbaren absorbierenden Substanzen, zuzüglich natürlich von mindestens einem im Sichtbaren nicht mehr absorbierenden, zuletzt entstehenden Umsetzungsprodukt.

Da unter allen mitgeteilten Extinktions- und Dichroismuskurven der zeitliche Verlauf der Extinktion für die Wellenlänge $\lambda = 4920 \text{ \AA}$ in Abhängigkeit von der Zeit die markantesten Eigentümlichkeiten zeigt und da jede Deutung der gesamten Beobachtungen diese Kurve miterklären muss, ist es zweckmässig, die oben erwähnte Kurve von Fig. 5 [für $\lambda = 4920 \text{ \AA}$] für eine erste Diskussion zum Ausgangspunkt zu nehmen.

In den Annahmen hinsichtlich der Eigenschaften, Anzahl und Folge der photochemisch auseinander oder nebeneinander entstehenden Produkte ist man zunächst frei; doch zeigt sich, dass eine Reihe einfacher und sogar komplizierterer Schemata den Verlauf der Kurven nicht zu erklären vermag.

Wir zeigen, zunächst qualitativ, dass das nachstehende Reaktionsschema I den für $\lambda = 4920 \text{ \AA}$ gefundenen zeitlichen Verlauf der Extinktion zwanglos erklärt:



Nach diesem Schema entsteht aus der grünen Ausgangssubstanz (p-Nitrosodimethylanilin) durch die Lichteinwirkung zunächst eine erste braune, jedenfalls bei $4920 \text{ \AA}$ absorbierende Substanz. Diese ist in Fig. 5 für den im Zeitintervall 0 bis 80 Stunden für $\lambda = 4920 \text{ \AA}$ beobachteten Extinktionsanstieg verantwortlich. Unter Einwirkung des Lichtes wird sie in eine bei $4920 \text{ \AA}$ nicht oder schwach absorbierende, bei z. B. $4700 \text{ \AA}$ dagegen gefärbte Substanz (im Schema mit farblos I bezeichnet) umgewandelt. Es wird dadurch der im Zeitintervall 80 bis 130 Std. bei $\lambda = 4920 \text{ \AA}$ beobachtete Abfall und der gleichzeitig beispielsweise für $\lambda = 4700 \text{ \AA}$ beobachtete Anstieg der Extinktion hervorgebracht. Schon nach 80 Std. ist im übrigen die Konzentration der grünen Ausgangssubstanz stark zurückgegangen und nach 130 Std., wie ein Vergleich mit der gestrichelten Kurve in Fig. 4 zeigt, fast Null geworden. Nachdem, etwa nach 130 Std. Bestrahlung, braun I weitgehend in farblos I umgewandelt ist, wird die letztere Substanz, beispielsweise durch die Wirkung der im Bestrahlungslicht mitenthaltenen Wellenlänge $\lambda = 4700 \text{ \AA}$ in braun II umgewandelt, eine Substanz, die bei $4900 \text{ \AA}$ wiederum stark, bei $4700 \text{ \AA}$ dagegen schwach, jedenfalls schwächer als farblos I absorbiert. Es ist hierdurch der im Zeitintervall 130 bis 200 Std. beobachtete Extinktionsanstieg bei $\lambda = 4900 \text{ \AA}$ und der Abfall im

selben Zeitintervall bei 4700 Å zu erklären. Bei fortgesetzter Bestrahlung wird schliesslich auch braun II in eine, im ganzen sichtbaren farblose Substanz, welche im Schema I mit farblos End bezeichnet ist, umgewandelt, was den schlussendlichen, in den Kurven nicht mehr gezeichneten Abfall der Extinktion auf Null im gesamten sichtbaren Spektralgebiet erklärt.

Das Ergebnis dieser qualitativen Betrachtung wird bestätigt durch eine Berechnung, von der wir den allgemeinen Gang andeuten wollen. Die Dicke der Folie sei gleich δ cm; die im Laufe der Bestrahlungszeit sich verändernde Konzentration bezeichnen wir im Falle der Ausgangssubstanz mit C_A , für das erste Umsetzungsprodukt von braun I in Schema I mit C_1 , für das 2., 3. und 4. Umsetzungsprodukt mit C_2 , C_3 und C_4 . Sei $k_{1\nu}$, der molekulare Absorptionskoeffizient etwa des ersten Umsetzungsproduktes für Licht der Frequenz ν und $J_{0\nu} \cdot d\nu$ die auf den Frequenzbereich $d\nu$ entfallende Intensität der einfallenden Strahlung, so ist, wenn h das Planck'sche Wirkungsquantum bezeichnet und wenn die Schichtdicke δ , bzw. wenn das Produkt $C_1 k_{1\nu} \delta$ genügend klein ist, die Anzahl Lichtquanten, welche pro cm^2 der bestrahlten Folie pro Sekunde aus dem Frequenzbereich ν bis $\nu + d\nu$ von Molekeln des ersten Umsetzungsproduktes absorbiert werden, gleich

$$(dj_1)_{\nu, \nu+d\nu} = 2,303 k_{1\nu} C_1 \cdot \delta \cdot J_{0\nu} \frac{1}{h\nu} \cdot d\nu. \quad (11)$$

Durch Integration über das gesamte im einfallenden Licht enthaltene Frequenzgebiet erhalten wir

$$j_1 = 2,303 C_1 \cdot \delta \cdot \int_{\nu} \frac{k_{1\nu} J_{0\nu}}{h\nu} d\nu. \quad (12)$$

Das rechts in diesem Ausdruck stehende Integral ist offenbar (wenn die relative Zusammensetzung des Spektrums des Bestrahlungslichtes konstant bleibt) proportional

$$J_0 = \int_{\nu} J_{0\nu} d\nu, \quad (12a)$$

d. h. proportional der Gesamtintensität des auf die Folie auftretenden Lichtes und proportional einem in bestimmter Weise zu definierenden „Mittelwert“ des durch $h\nu$ geteilten molekularen Absorptionskoeffizienten, welchen wir mit α_1 bezeichnen wollen. Anstatt (12) können wir dann setzen:

$$j_1 = \alpha_1 C_1 \cdot J_0. \quad (13)$$

Ist $\vartheta_{1\nu}$ die Quantenausbeute (Anzahl Molekeln, welche pro absorbiertes Lichtquant umgesetzt werden), so ist offenbar die Anzahl von Molekeln, welche pro cm^2 der Folie pro Sekunde durch Licht des Frequenzbereiches ν bis $\nu + d\nu$ umgesetzt werden, gleich

$$\left(\frac{dn_1}{dt} \right)_{\text{umgesetzt}} = (dj_1)_{\nu, \nu+d\nu} \vartheta_{1\nu}, \quad (14)$$

wobei $\vartheta_{1\nu}$ von der Frequenz ν abhängen wird. Bezeichnen wir die mittlere Quantenausbeute mit ϑ_1 , so gilt für die letztere offenbar

$$\bar{\vartheta}_1 = \frac{\int \vartheta_{1\nu} dj_1}{\int dj_1} = \frac{1}{j_1} \int \vartheta_{1\nu} dj_1. \quad (15)$$

Die Anzahl von Molekeln des ersten Umsetzungsproduktes, welche pro Sekunde und pro cm^2 der Folie insgesamt photochemisch umgesetzt werden, wird dann durch Integration von (14) unter Berücksichtigung von (15):

$$\left(\frac{dn_1}{dt} \right)_{\text{umgesetzt}} = \int \vartheta_{1\nu} dj_1 = j_1 \bar{\vartheta}_1. \quad (16)$$

Auf Grund analoger Definitionen für das Ausgangsprodukt, sowie für das zweite, dritte und vierte Umsetzungsprodukt gilt der Reihe nach analog zu (13):

$$\begin{aligned} j_A &= \alpha_A C_A \cdot J_0, \\ j_2 &= \alpha_2 C_2 \cdot J_0, \\ j_3 &= \alpha_3 C_3 \cdot J_0, \\ &\dots\dots\dots \\ \sum_i j_i &= j = (\alpha_A C_A + \alpha_1 C_1 + \alpha_2 C_2 + \alpha_3 C_3 + \dots) J_0 \end{aligned} \quad (17)$$

und damit, auf Grund von (13):

$$j_1 = \frac{\alpha_1 C_1 \cdot j}{\alpha_A C_A + \alpha_1 C_1 + \alpha_2 C_2 + \dots}$$

und analog dazu:

$$j_A = \frac{\alpha_A C_A j}{\sum_i \alpha_i C_i}. \quad (18)$$

Indem wir diesen Ausdruck für j_1 in (16) einsetzen, erhalten wir offenbar

$$\left(\frac{dn_1}{dt} \right)_{\text{umgesetzt}} = \frac{\alpha_1 C_1 j_1 \bar{\vartheta}_1}{\sum_i \alpha_i C_i} \quad (19)$$

und analoge Ausdrücke für

$$\left(\frac{dn_A}{dt} \right)_{\text{umgesetzt}}$$

usw.

Wir stellen jetzt weiter fest, dass die pro Zeiteinheit erfolgende Abnahme der Konzentration C_A des Ausgangsproduktes in der Folie mit

$$\left(\frac{dn_A}{dt} \right)_{\text{umgesetzt}}$$

verknüpft ist durch die Beziehung

$$\frac{dC_A}{dt} = - \frac{1000}{N_L \delta} \left(\frac{dn_A}{dt} \right)_{\text{umgesetzt}}.$$

Auf Grund hiervon sowie der Ausdrücke (19) erhalten wir für C_A und sodann für die Konzentration der übrigen in Schema I vorkommenden Substanzen die folgenden Differentialgleichungen.

Für das Ausgangsprodukt:

$$\frac{dC_A}{dt} = - \frac{1000}{N_L \delta} \frac{\alpha_A C_A \bar{\theta}_A j}{\sum_i \alpha_i C_i}, \quad (20a)$$

für die 1. Folgesubstanz [für braun I]:

$$\frac{dC_1}{dt} = \frac{1000}{N_L \delta} \left[\frac{\alpha_A C_A \bar{\theta}_A j}{\sum_i \alpha_i C_i} - \frac{\alpha_1 C_1 \bar{\theta}_1 j}{\sum_i \alpha_i C_i} \right], \quad (20b)$$

für die 2. Folgesubstanz [für farblos I]:

$$\frac{dC_2}{dt} = \frac{1000}{N_L \delta} \left[\frac{\alpha_1 C_1 \bar{\theta}_1 j}{\sum_i \alpha_i C_i} - \frac{\alpha_2 C_2 \bar{\theta}_2 j}{\sum_i \alpha_i C_i} \right], \quad (20c)$$

für die 3. Folgesubstanz [für braun II]:

$$\frac{dC_3}{dt} = \frac{1000}{N_L \delta} \left[\frac{\alpha_2 C_2 \bar{\theta}_2 j}{\sum_i \alpha_i C_i} - \frac{\alpha_3 C_3 \bar{\theta}_3 j}{\sum_i \alpha_i C_i} \right], \quad (20d)$$

und für die 4. Folgesubstanz [für farblos II]:

$$\frac{dC_4}{dt} = \frac{1000}{N_L \delta} \frac{\alpha_3 C_3 \bar{\theta}_3 j}{\sum_i \alpha_i C_i}. \quad (20e)$$

Eine Vereinfachung dieses Systems von Differentialgleichungen erhalten wir, wenn wir die Gleichungen (20b) bis (20e) je durch (20a) dividieren. Wir erhalten dann:

$$\frac{dC_1}{dC_A} = -1 + \frac{\alpha_1 \bar{\theta}_1}{\alpha_A \bar{\theta}_A} \frac{C_1}{C_A}, \quad (21a)$$

$$\frac{dC_2}{dC_A} = - \frac{\alpha_1 \bar{\theta}_1}{\alpha_A \bar{\theta}_A} \frac{C_1}{C_A} + \frac{\alpha_2 \bar{\theta}_2}{\alpha_A \bar{\theta}_A} \frac{C_2}{C_A}, \quad (21b)$$

$$\frac{dC_3}{dC_A} = - \frac{\alpha_2 \bar{\theta}_2}{\alpha_A \bar{\theta}_A} \frac{C_2}{C_A} + \frac{\alpha_3 \bar{\theta}_3}{\alpha_A \bar{\theta}_A} \frac{C_3}{C_A}, \quad (21c)$$

$$\frac{dC_4}{dC_A} = - \frac{\alpha_3 \bar{\theta}_3}{\alpha_A \bar{\theta}_A} \frac{C_3}{C_A}, \quad (21d)$$

mit der Bedingung, dass zu Anfang der Bestrahlung (Zeitpunkt $t = 0$) gilt:

$$\left. \begin{array}{l} C_A = C_{A_0} \\ C_1 = C_2 = C_3 = C_4 = 0 \end{array} \right\} \text{ (Anfangs-) Bedingung.} \quad (21e)$$

Die Lösungen des Systems (21) lauten bei Berücksichtigung der Randbedingungen:

$$\frac{C_1}{C_{A_0}} = \frac{1}{a-1} \left[\frac{C_A}{C_{A_0}} - \left(\frac{C_A}{C_{A_0}} \right)^a \right], \quad (22)$$

$$\frac{C_2}{C_{A_0}} = \frac{a}{a-1} \left[\frac{C_A}{C_{A_0}} \frac{1}{b-1} + \left(\frac{C_A}{C_{A_0}} \right)^a \frac{1}{a-b} - \left(\frac{C_A}{C_{A_0}} \right)^b \left\{ \frac{1}{b-1} + \frac{1}{a-b} \right\} \right], \quad (22a)$$

$$\frac{C_3}{C_{A_0}} = a b \left[\frac{C_A}{C_{A_0}} \frac{1}{(a-1)(b-1)(c-1)} - \left(\frac{C_A}{C_{A_0}} \right)^a \frac{1}{(a-1)(a-b)(a-c)} - \left(\frac{C_A}{C_{A_0}} \right)^b \frac{1}{(b-1)(b-a)(b-c)} - \left(\frac{C_A}{C_{A_0}} \right)^c \left\{ \frac{1}{(a-1)(b-1)(c-1)} - \frac{1}{(a-1)(a-b)(a-c)} - \frac{1}{(b-1)(b-a)(b-c)} \right\} \right], \quad (22b)$$

$$\frac{C_4}{A_0} = 1 - \frac{C_1}{C_{A_0}} - \frac{C_2}{C_{A_0}} - \frac{C_3}{C_{A_0}}, \quad (22c)$$

wobei zur Abkürzung gesetzt ist:

$$a = \frac{\alpha_1 \bar{\theta}_1}{\alpha_A \bar{\theta}_A}; \quad b = \frac{\alpha_2 \bar{\theta}_2}{\alpha_A \bar{\theta}_A}; \quad c = \frac{\alpha_3 \bar{\theta}_3}{\alpha_A \bar{\theta}_A}. \quad (22d)$$

Durch diese Gleichungen wird die Konzentration der einzelnen Folgesubstanzen des Schemas I, je geteilt durch die zu Beginn des Versuchs vorhandene Konzentration C_{A_0} der Ausgangssubstanz, als Funktion von (C_A/C_{A_0}) , d. h. als Funktion der jeweils noch vorhandenen Menge an Ausgangssubstanz, auch diese geteilt durch C_{A_0} , wiedergegeben. Nun ist C_A/C_{A_0} zu Beginn des Versuchs gleich 1, nach unendlich langer Bestrahlungszeit, wenn alle Ausgangssubstanz umgesetzt sein wird, dagegen gleich 0; oder auch: der Umsetzungsgrad

$$\Theta = \frac{C_{A_0} - C_A}{C_{A_0}} = 1 - C_A/C_{A_0}$$

nimmt während der Bestrahlungszeit monoton von 0 auf 1 zu, so dass Θ als auf das Intervall 0 bis 1 komprimiertes Mass der Bestrahlungsdauer betrachtet werden kann. Die Konzentrationen der bei der Bestrahlung entstehenden Substanzen und damit auch die für jede Wellenlänge von diesen Substanzen herrührende Extinktion sind also nach (22) bis (22d) als Funktion der „Dauer“ Θ gegeben. Insbesondere hat das Auftreten eines Maximums der Extinktionen in Abhängigkeit von der wirklichen Bestrahlungsdauer t auch das Auftreten eines Maximums in Abhängigkeit von Θ zur Folge (weil ein Zuwachs von t immer einem Zuwachs von Θ entspricht) und umgekehrt.

Eine in diesem Sinne weiter geführte Diskussion der Gleichungen (22) bis (22d) bestätigt die durch die qualitative Betrachtung begründete Erwartung, dass bei Zugrundelegung von Schema I für die Wellenlänge 4900 Å in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit zwei Maxima und ein Minimum der von den Folgesubstanzen herrührenden Gesamt-Extinktion auftreten.

Ausser dem Schema I sind noch folgende fünf weitere Schemata qualitativ und quantitativ behandelt worden, wobei in jedem Schema, genau wie in Schema I, ausser der grünen Ausgangssubstanz zwei braune Zwischenprodukte sowie ein für $\lambda = 4900$ Å farbloses Zwischenprodukt und ein farbloses Endprodukt auftreten.

Tabelle 1.

Schema II	grün	↗	braun I	→	farblos II	
		↘	farblos I	→	braun II	→ farblos III
Schema III	grün	→	braun I	↗	farblos I	→ farblos III
				↘	braun II	→ farblos II
Schema IV	grün	↗	braun I	→	farblos I	→ farblos III
		↘	braun II	→	farblos II	
Schema V	grün	↗	braun I	→	braun II	→ farblos III
		↘	farblos I	→	farblos II	
Schema VI	grün	↗	braun I	→	}	farblos
		→	farblos I	→		
		↘	braun II	→		

Im Falle von Schema II würden z. B. aus der grünen Ausgangssubstanz direkt nebeneinander ein braunes und ein für $\lambda = 4900 \text{ \AA}$ farbloses Umsetzungsprodukt entstehen, welches letzteres sich, etwa unter dem Einfluss der Wellenlänge $4500 \text{ \AA}$, in ein bei $\lambda = 4900 \text{ \AA}$ gefärbtes Braun II umsetzen würde. Die quantitative Behandlung führt, mit teilweise geänderter Bedeutung der in den Gleichungen vorkommenden Konstanten, auf dieselben Differentialgleichungen, welche im Vorstehenden hergeleitet und gelöst wurden. Die Diskussion der Lösungen ergibt, dass Schema II nur ein flaches, quantitativ nicht genügend ausgeprägtes Minimum der Gesamttextinktion in Abhängigkeit von der Zeit für $\lambda = 4900 \text{ \AA}$ herbeizuführen gestattet, während die übrigen Schemata überhaupt kein zeitliches Minimum von der Art, wie es für $\lambda = 4900 \text{ \AA}$ gemäss Fig. 5 beobachtet wurde, ergeben. Die in Schema I angegebene Folge von bei der Bestrahlung entstehenden Substanzen ist damit die einzige, welche mit der für $\lambda = 4900$ gemäss Fig. 5 beobachteten Zeitkurve verträglich ist. Schema I ist als wahrscheinlich richtig zu bezeichnen, obwohl zu bemerken ist, dass selbstverständlich kompliziertere Schemata mit mehr als insgesamt 5 Substanzen die Tatsache auch erklären würden und damit möglich sind.

b) Ungefähres Absorptionsspektrum und relativer Dichroismus der einzelnen Umsetzungsprodukte. Wenn wir Schema I als richtig betrachten, können wir über das Absorptionsspektrum der einzelnen Folgeprodukte und über deren relativen Dichroismus eine Anzahl Angaben machen, welche für die ersten Folgeprodukte relativ sicher, für die späteren zunehmend unsicher sind.

Es ist klar, dass in der ersten Phase der Bestrahlung neben dem Ausgangsprodukt (dessen Absorption bekannt ist und in Fig. 4 und 5 bereits von der beobachteten Absorption abgezogen wurde) praktisch

genommen nur die in Schema I als braun I bezeichnete Substanz vorhanden sein wird. Die Absorption von braun I in Abhängigkeit von der Wellenlänge kann somit aus der während der ersten Phase der Betrachtung in Erscheinung tretenden Absorption bestimmt werden. Ihr Verlauf (Abhängigkeit von der Wellenlänge) ist in Fig. 11 als Kurve 1 wiedergegeben. Da der beobachtete Dichroismus während dieser Periode der Bestrahlung (bis etwa zum Zeitpunkt 80 Std. in Fig. 5) ebenfalls nur von braun I herrührt, kann auch der von dieser Substanz getätigte relative Dichroismus (ebenfalls in Abhängigkeit von der Wellenlänge) angegeben werden [Kurve I von Fig. 12]. Man sieht, dass die Absorption und die Dichroismuskurve der Substanz braun I keine Besonderheiten aufweisen.

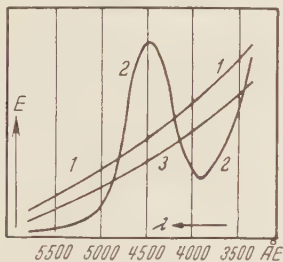


Fig. 11.

Absorption E als Ordinate in willkürlichem Masstab in Abhängigkeit von der Wellenlänge für die gemäss Schema I aus p-Nitrosodimethylanilin bei der Bestrahlung gebildeten Umsetzungsprodukte. Kurve 1: für die Substanz „braun I“; Kurve 2: für die Substanz „farblos I“; Kurve 3: für die Substanz „braun II“ von Schema I, S. 1045.

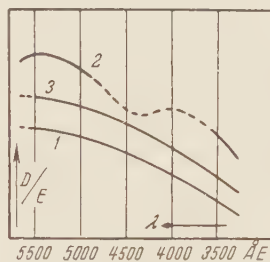


Fig. 12.

Ungefährer relativer Dichroismus der einzelnen bei der Bestrahlung von p-Nitrosodimethylanilin gebildeten Umsetzungsprodukte. Kurve 1: für „braun I“; Kurve 2: für „farblos I“; Kurve 3: für „braun II“ von Schema I, S. 1045.

Die Konzentration der Substanz farblos I von Schema I erreicht ihr Maximum offenbar etwa im Zeitpunkt 130 Std. der Fig. 5, einem Zeitpunkt, in welchem braun I im wesentlichen bereits zu farblos I umgesetzt ist, während braun II noch nicht in grösserem Ausmasse gebildet worden ist. Die Absorption der Substanz farblos I in Abhängigkeit von der Wellenlänge kann daher aus der in dem genannten Zeitpunkt beobachteten Absorption der Folie entnommen werden, unter Anbringung bescheidener Korrekturen für das in diesem Zeitpunkt noch vorhandene braun I und schon gebildete braun II. Ähnliches gilt für den Dichroismus, so dass auch für farblos I die Absorption und der relative Dichroismus in Abhängigkeit von der Wellenlänge angegeben werden können (Kurven 2 der Fig. 11 und 12).

Schliesslich kann der Verlauf des Absorptionsspektrum von braun II aus der Absorption entnommen werden, welche wir an der Folie in einem Zeitpunkt beobachten, in welchem sowohl die Aus-

gangssubstanz als auch braun I und farblos I praktisch genommen verschwunden sind, beispielsweise nach einer Bestrahlungszeit von 230 Std. in Fig. 5. Die für braun II in solcher Weise erhaltenen Kurven sind als Kurven 3 in Fig. 11 und 12 wiedergegeben. Wir halten die Absorptionskurve (Fig. 11) für wahrscheinlich richtig, während wir hinsichtlich der Kurve für den Dichroismus (Fig. 12) auf Grund der nachstehenden Überlegungen Vorbehalte machen müssen.

9. Theoretisch möglicher relativer Dichroismus bei photochemischer Erzeugung orientierter farbiger Stoffe.

Da bisherige Untersuchungen über Photodichroismus durch Bestrahlung mit linear polarisiertem Licht auf Ausbleichung festliegender Molekeln beruhten oder wenigstens in dieser Weise gedeutet wurden, ist es zweckmässig, einige Überlegungen anzufügen, welche sich auf den bei uns vorliegenden Fall beziehen: Es werden bei der Bestrahlung mit polarisiertem Licht aus nicht festliegenden und daher hinsichtlich der Richtung isotrop verteilten Molekeln der Ausgangssubstanz gefärbte, im Einbettungsmedium festliegende Umsetzungsprodukte erzeugt. Wir fragen nach dem absoluten und relativen Dichroismus, welcher in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer in solchem Falle erwartet werden darf. Wir legen für die Berechnung die folgenden z. T. vereinfachenden Annahmen zugrunde:

Die Molekeln der Ausgangssubstanz seien geometrisch und optisch anisotrop. Der molekulare Absorptionskoeffizient sei für Licht einer bestimmten Wellenlänge λ , dessen elektrischer Vektor parallel zur Molekelachse schwingt, gleich a_1 , für Licht, welches senkrecht zur Molekelachse schwingt, gleich a_2 . Die Ausgangsmolekel besitzt im Einbettungsmedium eine Rotationsbeweglichkeit, so dass die Teilchenachsen dieser Substanz während der ganzen Bestrahlung gleichmässig statistisch orientiert sind.

Sind G Molekeln der Ausgangssubstanz vorhanden, so wird die Anzahl derjenigen Molekeln, deren Achse mit der x -Richtung (Schwingungsrichtung des elektrischen Vektors des bei der nachherigen Bestrahlung verwendeten Lichtes) einen Winkel ϑ bis $\vartheta + d\vartheta$ bildet, während die Projektion der Achsenrichtung auf die y - z -Ebene mit der z -Achse einen Winkel φ bis $\varphi + d\varphi$ bildet, gleich sein:

$$dG_{\vartheta, \vartheta+d\vartheta} = \frac{1}{2\pi} G \sin \vartheta d\varphi d\vartheta. \quad (23)$$

Die Anzahl Molekeln, deren Achsenrichtung im eben angegebenen Winkelbereich liegt und welche pro Sekunde photochemisch durch polarisiertes Licht, dessen elektrischer Vektor in der x -Richtung schwingt, umgesetzt werden, ist dann gleich

$$\left(\frac{d\nu}{dt} \right)_{\vartheta, \vartheta+d\vartheta} = \text{const } G (a_1 \cos^2 \vartheta + a_2 \sin^2 \vartheta) \sin \vartheta d\varphi d\vartheta. \quad (24)$$

Es sei weiter angenommen, dass bei der photochemischen Umsetzung der Ausgangssubstanz jede Molekel die Achsenrichtung, welche sie im Augenblick der Lichtabsorption innehat, behält, so dass die Achsenrichtung des Umsetzungsproduktes in der Lage (23), (24) fixiert wird. Wir haben im Abschnitt 7a gesehen, dass dies für die aus p-Nitrosodimethylanilin bei der Bestrahlung entstehenden Produkte nur teilweise richtig ist. Wir legen also einen idealisierten Fall zugrunde. Wir nehmen ferner an, dass die bei der photochemischen Umsetzung entstehenden Molekeln stabil seien, also nicht weiter photochemisch umgesetzt werden, was nochmals eine Idealisierung bedeutet, und wir nehmen an, dass diese Molekeln wiederum optisch anisotrop seien, in solcher Weise, dass sie in Richtung der Molekelachse einen Absorptionskoeffizienten a_1' , senkrecht dazu einen Absorptionskoeffizienten a_2' betätigen. Gemäss diesen Annahmen ist die Anzahl der pro Zeiteinheit gebildeten Molekeln des Umsetzungsproduktes, deren Achsenrichtungen im Winkelbereich $d\vartheta$, $d\varphi$ liegen, durch (24) gegeben. Der Beitrag einer solchen Molekel zur Absorption eines Lichtstrahls, der sich in der y-Richtung fortpflanzt, und dessen elektrischer Vektor in der x-Richtung schwingt, ist dann proportional

$$a_x' = a_1' \cos^2 \vartheta + a_2' \sin^2 \vartheta, \quad (25)$$

und der Beitrag zur Absorption eines Lichtstrahls, dessen elektrischer Vektor in der z-Richtung schwingt, proportional

$$a_z' = (a_1' - a_2') \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi + a_2'. \quad (26)$$

Der Beitrag der pro Zeiteinheit entstehenden Molekeln des Umsetzungsproduktes zur Absorption eines Lichtstrahls, dessen elektrischer Vektor in der x- bzw. z-Richtung schwingt, d. h. der zeitliche Zuwachs

$$\frac{dE_x}{dt} \text{ bzw. } \frac{dE_z}{dt}$$

wird dann auf Grund von (24), (25) und (26) gleich

$$\left. \begin{aligned} \frac{dE_x}{dt} &= \text{const } G \int_{\vartheta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} (a_1 \cos^2 \vartheta + a_2 \sin^2 \vartheta) (a_1' \cos^2 \vartheta + a_2' \sin^2 \vartheta) \sin \vartheta d\varphi d\vartheta, \\ \frac{dE_z}{dt} &= \text{const } G \int_{\vartheta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} (a_1 \cos^2 \vartheta + a_2 \sin^2 \vartheta) [(a_1' - a_2') \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi + a_2'] \sin \vartheta d\varphi d\vartheta \end{aligned} \right\}. \quad (27)$$

Man erkennt sofort, dass

$$\frac{\frac{d}{dt}(E_x - E_z)}{\frac{1}{2} \frac{d}{dt}(E_x + E_z)}$$

gleich dem Quotienten der in (27) rechts stehenden Integrale, also von der Zeit unabhängig ist. Infolgedessen wird dann, wenn bei $t = 0$ sowohl der vom Umsetzungsprodukt herrührende Dichroismus

als auch die vom Umsetzungsprodukt herrührende Absorption gleich 0 ist, in jedem Zeitpunkte der Bestrahlung

$$2 \frac{E_x - E_z}{E_x + E_z} = \frac{\int_0^t \frac{d}{dt} (E_x - E_z)}{\frac{1}{2} \int_0^t \frac{d}{dt} (E_x + E_z)}$$

wiederum gleich dem Quotienten der in (27) rechts stehenden Integrale, durch deren Auswertung sich ergibt:

$$2 \frac{E_x - E_z}{E_x + E_z} = \frac{D}{E} = 2 \frac{(a_1 - a_2)(a_1' - a_2')}{a_1(2a_1' + 3a_2')a_2(3a_1' + 7a_2')} \quad (28)$$

Der relative Dichroismus, der unter den beschriebenen Voraussetzungen zu erwarten ist, ist also von der Bestrahlungsdauer unabhängig, was qualitativ der Tatsache entspricht, dass der Orientierungsgrad der Ausgangssubstanz infolge der Beweglichkeit dauernd gleich 0 und daher der durch (24) beschriebene Orientierungsgrad der entstehenden gefärbten Substanz in jeder Phase der Bestrahlung derselbe ist. Dagegen hängt der vom orientierten Umsetzungsprodukt herrührende Dichroismus sowohl von der optischen Anisotropie der Ausgangssubstanz ($a_1 - a_2$) als auch von der optischen Anisotropie der entstehenden gefärbten Substanz ($a_1' - a_2'$) ab. Für die Extremfälle, dass entweder a_1 oder a_2 bei der Ausgangssubstanz und gleichzeitig entweder a_1' oder a_2' beim entstehenden Umsetzungsprodukt gleich 0 ist, erhält man auf Grund von (28) für den relativen Dichroismus

$$\left. \begin{array}{l} 1. \text{ für } a_1 = 0, a_2' = 0, D/E = -2/3; \\ 2. \text{ für } a_2 = 0, a_1' = 0, D/E = -2/3; \\ 3. \text{ für } a_1 = 0, a_1' = 0, D/E = +2/7; \\ 4. \text{ für } a_2 = 0, a_2' = 0, D/E = +1. \end{array} \right\} \quad (29)$$

Wir haben schon erwähnt, dass bei unsern Versuchen $E_z > E_x$ war (x = Schwingungsrichtung des Lichtes bei der den Dichroismus erzeugenden Bestrahlung). Es war also D negativ, so dass für die Deutung unserer Versuche nur die beiden ersten in (29) festgehaltenen Möglichkeiten in Frage kommen. Im ersten Fall steht die Schwingungsrichtung des von der Ausgangssubstanz absorbierten Lichtes senkrecht zur Molekelachse ($a_2 \neq 0$), die Schwingungsrichtung in der entstehenden gefärbten Substanz dagegen parallel zur Molekelachse ($a_1' \neq 0$), während im Falle 2 das Umgekehrte der Fall ist. Charakteristisch wäre also, dass die Schwingungsrichtung in der photochemisch erzeugten Molekel senkrecht zur Schwingungsrichtung in der Ausgangssubstanz steht. Der Betrag des im besten Falle zu erwartenden relativen Dichroismus wäre für die Fälle 1) und 2) in (29) je gleich $-2/3$; der von uns im Maximum

beobachtete Betrag ist ebenfalls etwa $-0,65$ [Kurve für $\lambda = 5500 \text{ \AA}$ in Fig. 10], so dass sich die beobachteten Beträge unter diesen Annahmen deuten lassen. Je mehr im übrigen der Dichroismus von der zweiten und dritten nach Schema I zugrunde zu legenden Folgesubstanz herrührt, desto unübersichtlicher wird die Deutung, indem z. B. die Substanz farblos I aus teilweise orientierter Substanz braun I entsteht. Eine rechnerische Behandlung dieses Falles würde keine, die praktische Bestimmung der dabei einzuführenden weiteren frei wählbaren Konstanten dagegen sehr grosse Schwierigkeiten bereiten.

10. Umorientierung farbiger Molekeln (ohne photochemische Zersetzung) durch die Wirkung von polarisiertem Licht.

Trotzdem die Deutung des beobachteten Absolutwertes des relativen Dichroismus auf Grund der für die Herleitung der Beziehungen (28) oder (29) gemachten Annahmen keine Schwierigkeit bereitet, müssen wir feststellen, dass die Versuchsergebnisse in zwei wichtigen Punkten von dem abweichen, was man unter Zugrundelegung jener Annahmen erwarten müsste. In Abschnitt 7a haben wir erstens mitgeteilt, dass nach einer Bestrahlungszeit von 12 Std. etwa 50 % des in diesem Augenblicke festzustellenden Dichroismus bei nachfolgender Aufbewahrung der Folie im Dunkeln mit einer Relaxationszeit von etwa 4 Std. abklingt. Zweitens haben wir (Fig. 9 und 10) festgestellt, dass der relative Dichroismus zu Beginn des Versuchs ansteigt, während er nach den zu (28) führenden Annahmen zeitlich konstant sein müsste. Die Annahme, dass solche Molekeln der Substanz braun I, welche in der x-Richtung schwingendes Licht absorbieren, bevorzugt und besonders rasch in die Folgesubstanz farblos I umgesetzt werden, würde wohl das Anwachsen des relativen Dichroismus erklären, kommt aber deswegen nicht in Frage, weil die Substanz farblos I nur langsam aus braun I gebildet wird, indem ein Konzentrationsmaximum hinsichtlich farblos I gemäss Fig. 10 erst nach einer Bestrahlungszeit von etwa 150 Std. auftritt. Die Erzeugung von farblos I kann also in der Anfangsphase der Bestrahlung und damit für den in dieser Phase beobachteten Anstieg des relativen Dichroismus kaum eine Rolle spielen.

In solchem Falle muss der beobachtete Anstieg des relativen Dichroismus auf einer durch das polarisierte Licht bewirkten Umorientierung der farbigen Reaktionsprodukte beruhen. Um das Auftreten eines solchen Effektes verständlich zu machen, erinnern wir an die in Abschnitt 7a festgestellte Tatsache, dass die Molekelachsen der Substanz braun I nach photochemischer Entstehung dieser Substanz zunächst eine gewisse Rotationsbeweglichkeit besitzen, so dass sie, um sich um ungefähr 90° zu drehen, etwa 4 Stunden benötigen, dass sie aber nach durchschnittlich etwa 8 Std. aus diesem beweg-

lichen Zustände durch Eingehen einer stärkeren Bindung ans Einbettungsmedium in einen in bezug auf die Achsenorientierung fixierten Zustand übergehen. Es erscheint plausibel, dass die Molekeln von braun I (und die Molekeln von weiteren Folgesubstanzen) unter Einwirkung der Bestrahlung ihre Bindung zum Einbettungsmedium lockern und damit aus einem hinsichtlich der Achsenorientierung fixierten Zustand in den hinsichtlich der Achsendrehung beweglichen Zustand übergehen können, ohne dass mit diesem Übergang eine photochemische Umsetzung der Substanz braun I zu erfolgen braucht. Wenn die Bestrahlung durch polarisiertes Licht, dessen elektrischer Vektor in der x-Richtung schwingt, durchgeführt wird, ist es dann verständlich, dass solche Molekeln von braun I, welche in einer für die Absorption dieses Lichtes günstigen Orientierung zur Ruhe gekommen waren, bevorzugt ihre Beweglichkeit wieder erhalten und damit eine Wahrscheinlichkeit, bei der nächsten Wiederfixierung ans Einbettungsmedium eine Orientierung zu bekommen, in welcher sie Licht, welches in der z-Richtung schwingt, bevorzugen, Licht, welches in der x-Richtung schwingt, dagegen weniger absorbieren. Man sieht ein, dass dies tatsächlich auf eine Erhöhung des negativen Dichroismus (Erhöhung von E_z und Erniedrigung von E_x) bei gleichbleibender mittlerer Extinktion und damit auf eine Erhöhung des Absolutwertes des negativen Dichroismus hinausläuft.

Es sei daran erinnert, dass ein in gewissem Sinne ähnlicher Vorgang, nämlich eine Erzeugung starker permanenter Doppelbrechung durch Bestrahlung eines verdünnten Baumwollgelbgels mit polarisiertem Licht ohne die geringste Ausbleichung des genannten Farbstoffes herbeigeführt werden kann¹⁾. In diesem Falle wird das Licht von ultramikroskopisch kleinen Kristallen bestimmter Orientierung bevorzugt absorbiert, wobei diese Kristalle zufolge der Lichtabsorption in Lösung gehen und in statistischer, also teilweise in neuer Orientierung wieder zur Ausscheidung gelangen. Auch diese, als Photodissolution bezeichnete Erscheinung kann als ein durch die Lichtabsorption hervorgerufenes Beweglichwerden der in der Oberfläche des Kristalls befindlichen Molekeln aufgefasst werden, und damit als eine Erscheinung, welche dem durch das Licht bewirkten Beweglichwerden der in Polystyrol eingebetteten Molekeln des Umsatzproduktes braun I analog ist.

Es ist klar, dass durch diesen Effekt, d. h. dadurch, dass Molekeln, welche Licht absorbieren, im festen Einbettungsmedium eine allmählich wieder verlorengehende Beweglichkeit erhalten, immer zu einem negativen Dichroismus ($E_x < E_z$) führen muss. Es ist auffällig, dass bei unsern Versuchen sowohl bei braun I als auch bei farblos I

¹⁾ W. Kuhn & G. Erdős, Koll. Z. **70**, 241 (1935).

und braun II ausnahmslos ein negativer Dichroismus beobachtet wurde. Es könnte ein Zufall sein, welcher durch übereinstimmende Orientierung des Streumomentes in allen diesen auseinander durch Bestrahlung hervorgehenden Substanzen zustande gebracht wird. Wahrscheinlicher ist es, dass kein solcher Zufall vorliegt und dass der negative Dichroismus überall durch das Beweglichwerden der das Licht absorbierenden Molekeln, also durch Photodissolution oder Photomobilisierung herbeigeführt wird.

Zusammenfassung.

Es wird der Dichroismus untersucht, welcher an festen Lösungen von p-Nitrosodimethylanilin in Polystyrol durch Bestrahlung mit linear polarisiertem Lichte hervorgebracht wird. Dieser Dichroismus beruht im Gegensatz zu dem von *F. Weigert* erstmals gefundenen Ausbleichungsdichroismus auf der Erzeugung von in festem Polystyrol orientierten, farbigen Umsetzungsprodukten.

Die Ausgangssubstanz (das p-Nitrosodimethylanilin) liegt im festen Polystyrol bei 18° nicht fest, sondern besitzt in diesem Medium eine Translationsdiffusionskonstante von ungefähr $D_{\text{trans}} = 4 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$. Dementsprechend benötigt die Molekel etwa 4 Sekunden, um im festen Polystyrol eine Schwenkung der Längsachse um etwa 90° auszuführen. Infolgedessen rührt der Dichroismus ausschliesslich von den bei der Umsetzung entstehenden Substanzen her.

Es wird die Abhängigkeit der Extinktion sowie des absoluten und relativen Dichroismus in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit und von der Wellenlänge gemessen. Die Abhängigkeit der Extinktion von der Bestrahlungszeit ist für verschiedene Wellenlängen weitgehend verschieden. Insbesondere treten in der Kurve, welche die Extinktion für $\lambda = 4900 \text{ Å}$ in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer wiedergibt, zwei Maxima und ein dazwischenliegendes Minimum auf.

Die einfachste mögliche Deutung dieses Verlaufs besagt, dass aus p-Nitrosodimethylanilin zufolge der Bestrahlung zunächst ein braunes Umsetzungsprodukt, aus diesem bei der weiteren Bestrahlung ein bei $\lambda = 4900 \text{ Å}$ farbloses (genauer gesagt ein schwach gelbgrünes) und daraus durch photochemische Umwandlung ein zweites braunes und aus diesem ein im ganzen Sichtbaren farbloses Umsetzungsprodukt gebildet werden. Die Absorptionskurven (in Abhängigkeit von der Wellenlänge) für die drei nacheinander und auseinander entstehenden im Sichtbaren gefärbten Umsetzungsprodukte werden angegeben.

Bei kurzdauernder Bestrahlung nimmt der vom ersten Umsetzungsprodukt herrührende relative Dichroismus (absoluter Dichroismus, geteilt durch die von dieser Substanz herrührende Extinktion) bei steigender Bestrahlungsdauer zu. Ebenfalls nach kurzdauernder Bestrahlung ist der zu beobachtende Dichroismus un-

mittelbar nach Beendigung der Bestrahlung gross und nimmt d. nn innerhalb einiger Stunden beispielsweise auf die Hälfte des unmittelbar nach Beendigung der Bestrahlung festgestellten Betrages ab. Es kann daraus geschlossen werden, dass die Molekel des Umsetzungsproduktes nach der photochemischen Erzeugung zunächst noch eine gewisse Rotationsbeweglichkeit im Einbettungsmedium besitzt, diese aber durch Fixierung ans Einbettungsmedium allmählich (innerhalb von etwa 8 Stunden) verliert und dass es eine temporäre Beweglichkeit zufolge Absorption eines Lichtquants, ohne dass die Molekel deswegen photochemisch umgesetzt zu werden braucht, zurückerhalten kann (Photomobilisation).

Curriculum vitae

Ich, *Hugo Walter Fehr*, von Niederwil (Thurgau), wurde am 16. Januar 1919 in Arbon (Thg.) geboren als Sohn des Emil Fehr, Kaufmann, und seiner Gattin Ida, geb. Huber.

Nach Absolvierung der Primar- und Sekundarschule meines Geburtsortes besuchte ich die Thurgauische Kantonsschule in Frauenfeld und bestand dort im Herbst 1939 die Maturitätsprüfung (Typus C).

Anschliessend studierte ich 4 Semester lang Chemie an der Eidg. Techn. Hochschule in Zürich, wo ich die Vorlesungen und Übungen folgender Dozenten besuchte: Polya, Treadwell, Niggli †, Scherrer, Ruzicka, Guyer, Baur †, Ruegger und Flück.

Im Herbst 1941 wechselte ich an die Universität Zürich über und blieb dort bis Ende des Wintersemesters 1942/43. Ich besuchte dort die Vorlesungen und Übungen folgender Dozenten: Karrer, Staub, Ernst, Däniker und Hadorn. – Vom Frühjahr 1943 bis Herbst 1944 unterbrach ich wegen praktischer Tätigkeit das Studium.

Im Herbst 1944 liess ich mich an der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel immatrikulieren und besuchte dort die Vorlesungen und Übungen folgender Dozenten: Ruggli †, Reinhard, Geiger-Huber und W. Kuhn.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit vom Herbst 1946 bis zum Sommer 1949 unter der Leitung von Prof. W. Kuhn.

Allen diesen Herren sei für ihre Bemühungen bestens gedankt.

